



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

24503448074



LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD STOR  
C151 .D762 3  
Handbuch der anorganischen chemie / Unte



**LANE**

**MEDICAL**



**LIBRARY**

**JANE LATHROP STANFORD  
JEWEL FUND**





HANDBUCH  
DER  
ANORGANISCHEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Dr. BENEDICT, Dr. GADEBUSCH, Dr. HAITINGER,  
Dr. LORENZ, Prof. Dr. NEENST, Dr. PHILIPP, Prof. Dr. SCHELLBACH,  
Prof. Dr. VON SOMMARUGA, Dr. STAVENHAGEN, Prof. Dr. ZEISEL

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

DREI BÄNDE.

*II. Band. 2. Theil.*

---

LANE LIBRARY

STUTTGART.  
VERLAG VON FERDINAND ENKE.  
1894.

VORABEIL

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

1911



2151  
0162  
1894  
v2<sup>2</sup>.

## Inhalts-Verzeichniss.

### Kalium

Seite  
1

Kaliummetall 1. Kaliumhydrogenid 7. Kaliumsuboxyd 8. Kaliumoxyd 8. Kaliumhydroxyd 9. Kaliumsuperoxyd 14. Kaliumsubchlorid 16. Kaliumchlorid 16. Kaliumhypochlorit 22. Kaliumchlorit 22. Kaliumchlorat 22. Kaliumperchlorat 27. Kaliumbromid 28. Kaliumtribromid 31. Kaliumhypobromit 32. Kaliumbromat 32. Kaliumperbromat 33. Kaliumjodid 33. Kaliumjodchlorid 40. Kaliumtrijodid 40. Kaliumjodit 41. Kaliumjodat 41. Kaliumjodatkaliumchlorid 44. Monokaliumperjodat 45. Trikaliumperjodat 45. Tetrakaliumperjodat 45. Kaliumfluorid 46. Fluorwasserstofffluorkalium 47. Kaliummonosulfid 48. Kaliumsulfhydrat 50. Kaliumbisulfid 51. Kaliumtrisulfid 51. Kaliumtetrasulfid 52. Kaliumpentasulfid 53. Kaliumsulfid 54. Kaliumpyrosulfid 56. Kaliumsulfat 56. Kaliumquadratsulfat 63. Kaliumchlorsulfat 63. Kaliumjodatsulfat 63. Kaliumdijodatsulfat 64. Kaliumpyrosulfat 64. Kaliumoctosulfat 65. Kaliumpersulfat 65. Kaliumthiosulfat 65. Kaliumdithionat 66. Kaliumtrithionat 66. Kaliumtetrathionat 67. Kaliumpentathionat 67. Kaliumamid 68. Kaliumnitrid 69. Kaliumhyponitrit 69. Kaliumnitrit 69. Kaliumnitrososulfat 71. Kaliumnitrat 71. Kaliumimidosulfonat 78. Phosphorkalium 78. Phosphoroxydkali 78. Kaliumhypophosphit 78. Kaliumphosphite 79. Kaliumpyrophosphit 79. Kaliumsubphosphate 79. Tetrakaliumsubphosphat 79. Trikaliumsubphosphat 79. Dikaliumsubphosphat 79. Monokaliumsubphosphat 80. Trikaliumdisubphosphat 80. Kaliumorthophosphat 80. Trikaliumphosphat 80. Dikaliumphosphat 80. Monokaliumphosphat 80. Kaliumpyrophosphat 81. Kaliummetaphosphat 82. Kaliummonometaphosphat 82. Kaliumdimetaphosphat 82. Kaliumtrimetaphosphat 82. Kaliumsalze der Thiophosphorsäuren 82. Kaliumsalze der Amidophosphorsäure 83. Kaliumpyrophosphaminat 83. Kaliumpyrophosphortriaminat 83. Kaliumpyrophosphornitrat 83. Kaliumarsenit 83. Kaliumpyroarsenit 84. Kaliumarseniat 84. Trikaliumarseniat 84. Dikaliumarseniat 84. Monokaliumarseniat 84. Kaliumsulfarsenit 84. Kaliumsulfarseniat 85. Kaliumarsenfluorid 85. Kaliumantimonit 85. Kaliumantimoniat 85. Kaliumsulfantimonit 87. Kaliumsulfantimoniat 87. Kaliumsalze der Wismuthsäure 88. Kohlenstoffkalium 89. Kohlenoxydkalium 89. Kaliumkarbonyl 89. Kaliumkarbonat 90. Kaliumbikarbonat 97. Kaliumsesquikarbonat 98. Kaliumsulfokarbonat 98. Kaliumcyanid 99. Jodcyankalium 102. Kaliumisocyanat 102. Kaliumcyanat 103. Kaliumsulfocyanat 103. Kaliumisocyanat 104. Siliciumkalium 104. Kaliumsilikate 104. Kaliumsiliciumfluorsilikat 106. Kaliumsiliciumfluorsilikat 106. Zinnkalium 106. Zinnoxidkali 106. Kaliumstannat 107. Kaliummetastannat 107. Kaliumstannokarbonat 108. Kaliumsulfostannat 108. Chlorkaliumzinn-

29642

oxydalkali 108.	Kaliumzinnchloride 108.	Kaliumzinnbromid 108.	Seite
Kaliumzinnjodid 108.	Kaliumzinnfluorid 109.	Kaliumhydrozinnfluorid 109.	
Kaliumstannosulfat 109.			

## Natrium . . . . . 110

Natriummetall 110. Natriumhydrogenid 115. Natriumsuboxyd 115. Natriumoxyd 116. Natriumhydroxyd 116. Natriumsuperoxyd 121. Natriumsubchlorid 122. Natriumchlorid 122. Natriumhypochlorit 133. Natriumchlorit 133. Natriumchlorat 133. Natriumperchlorat 135. Natriumbromid 135. Natriumtribromid 137. Natriumhypobromit 137. Natriumbromat 138. Natriumjodid 138. Natriumjodat 141. Natriumjodatnatriumchlorid 142. Natriumjodatnatriumbromid 142. Natriumjodatnatriumjodid 143. Mononatriumperjodat 143. Trinatriumperjodat 143. Tetranatriumperjodat 143. Pentanatriumperjodat 144. Natriumfluorid 145. Fluorwasserstofffluornatrium 146. Natriummonosulfid 146. Natriumsulfhydrat 148. Natriumdisulfid 149. Natriumtrisulfid 149. Natriumtetrasulfid 150. Natriumpentasulfid 150. Natronschwefelleber 151. Natriumhyposulfid 161. Natriumsulfid 151. Natriumpyrosulfid 163. Natriumsulfat 154. Natriumsulfatnatriumfluorid 160. Natriumpyrosulfat 161. Natriumchlorosulfat 162. Natriumjodosulfat 162. Natriumthiosulfat 162. Natriumdithionat 165. Natriumtrithionat 165. Natriumtetrathionat 166. Natriumdisulfopersulfat 166. Natriumamid 166. Natriumhyponitrit 167. Natriumnitrit 167. Natriumnitrat 168. Natriumnitratnatriumsulfat 171. Natriumsalze der Schwefelstickstoffsäuren 172. Dinatriumimidosulfonat 172. Trinatriumimidosulfonat 172. Phosphornatrium 172. Natriumhypophosphit 172. Natriumphosphite 173. Natriumpyrophosphit 174. Natriumthiophosphite 174. Natriumhypophosphate 174. Dinatriumsubphosphat 174. Tetranatriumsubphosphat 174. Trinatriumsubphosphat 175. Mononatriumsubphosphat 175. Pentanatriumdisubphosphat 175. Natriumorthophosphate 175. Trinatriumorthophosphat 175. Natriumfluoridtrinatriumphosphat 176. Dinatriumorthophosphat 176. Mononatriumorthophosphat 179. Kaliumnatriumorthophosphat 180. Natriumthiophosphate 180. Natriummonothiophosphat 180. Kaliumnatriumpyrophosphat 182. Natriummetaphosphate 182. Natriummonometaphosphat 182. Natriumdimetaphosphat 182. Natriumtrimetaphosphat 182. Natriumhexametaphosphat 183. Dinatriumtetranatriumhexametaphosphat 183. Natriumtetraphosphat 184. Natriumdekaphosphat 184. Natriumarsenite 184. Natriumarseniat 184. Trinatriumarseniat 184. Dinatriumarseniat 184. Sesquinatriumarseniat 185. Mononatriumarseniat 185. Kaliumnatriumarseniat 185. Natriumsulfarsenite 186. Natriumsulfarseniat 186. Natriumsulfoxyarseniat 186. Natriummonoantimonit 186. Natriumsesquiantimonit 187. Natriumdiantimonit 187. Natriumantimoniate 187. Natriumsulfantimonite 187. Natriumsulfantimoniate 187. Natrium und Wismuth 188. Kohlenstoffnatrium 188. Natriumkarbonat 188. Natriumsulfatkarbonat 199. Kaliumnatriumkarbonat 199. Natriumsesquikarbonat 199. Natriumbikarbonat 200. Natriumsulfokarbonat 202. Natriumkohlenesquisulfid 202. Natriumcyanid 202. Natriumthiocyanat 202. Natriumsilikate 203. Natriumsiliciumfluorid 205. Zinnnatrium 206. Natriumstannat 206. Natriummetastannat 207. Natriumstannokarbonat 207. Natriumsulfostannate 207. Natriumzinnchlorid 207. Natriumchloridzinnoxydulnatron 208. Natriumzinnbromid 208. Natriumzinnfluorid 208. Natriumkalium 208.

## Lithium . . . . . 209

Lithiummetall 209. Lithium und Wasserstoff 214. Lithiumoxyd 214. Lithiumhydroxyd 214. Lithiumsuperoxyd 215. Lithiumchlorid 215. Lithiumhypochlorit 216. Lithiumchlorat 216. Lithiumperchlorat 216. Lithiumbromid 217. Lithiumbromat 217. Lithiumjodid 217. Lithiumjodat 218. Lithiumperjodate 218. Monolithiumperjodat 218. Tetralithiumperjodat 218. Pentalithiumperjodat 218. Lithiumfluorid 219. Fluorwasserstofffluorlithium 219. Lithiumsulfid 219. Lithiumhydro-



	Seite
sulfid 219. Lithiumpolysulfide 219. Lithiumsulfid 219. Lithiumsulfat 220. Lithiumthiosulfat 221. Lithiumdithionat 221. Lithiumamid 222. Lithiumnitrid 222. Lithiumnitrit 222. Lithiumnitrat 222. Phosphorlithium 223. Lithiumhypophosphit 223. Lithiumphosphite 223. Lithiumhypophosphat 223. Lithiumorthophosphate 223. Lithiumpyrophosphate 225. Lithiummetaphosphate 225. Lithium und Arsen 225. Lithiumantimoniat 225. Lithiumkarbonat 226. Lithiumsulfokarbonat 227. Lithiumrhodanid 227. Lithiumsiliciumfluorid 227. Lithiumstannibromid 228. Lithiumstannifluorid 228. Lithiumlegirungen 228.	
<b>Rubidium</b> . . . . .	229
Rubidiummetall 229. Rubidiumoxyd 233. Rubidiumhydroxyd 233. Rubidiumchlorid 234. Rubidiumperchlorat 235. Rubidiumbromid 235. Rubidiumjodid 236. Rubidiumjodate 236. Rubidiumsulfid 237. Rubidiumsulfat 237. Rubidiumoctosulfat 238. Rubidiumdithionat 238. Rubidiumnitrat 238. Rubidiumkarbonat 238. Rubidiumcyanid 239. Rubidiumborat 239. Rubidiumborfluorid 239. Rubidiumkobaltnitrit 239. Rubidiumchromat 239. Rubidiumdichromat 239. Rubidiummolybdat 240. Rubidiumsilicowolframat 240.	
<b>Cäsium</b> . . . . .	241
Cäsiummetall 241. Cäsiumhydroxyd 242. Cäsiumchlorid 242. Cäsiumplatinchlorid 244. Cäsiumtrihaloide 245. Cäsiumjodate 246. Cäsiumtrihaloide 246. Cäsiumpentajodid 246. Cäsiumsulfat 246. Cäsiumoctosulfat 247. Cäsiumnitrat 247. Cäsiumkarbonat 247. Cäsiumsiliciumfluorid 247. Cäsiumborat 248. Cäsiumborfluorid 248. Cäsiumsilicowolframat 248.	
<b>Ammonium</b> . . . . .	249
Ammoniummetall 249. Dinatriumammoniumhydroxyd 251. Ammonium und Sauerstoff 252. Ammoniumchlorid 252. Chlorwasserstoffsäure 256. Chlorwasserstoffheptammoniak 256. Chlorjodammoniumchlorid 256. Ammoniumhypochlorit 257. Ammoniumchlorit 257. Ammoniumchlorat 257. Ammoniumperchlorat 257. Ammoniumbromid 258. Ammoniumbromidammoniakverbindungen 259. Ammoniumtribromid 259. Ammoniumhypobromit 259. Ammoniumbromat 259. Ammoniumjodid 260. Ammoniumjodidammoniakverbindungen 260. Ammoniumtrijodid 260. Ammoniumhypojodit 261. Ammoniumbijodat 261. Ammoniumtrijodat 261. Ammoniumperjodate 261. Monoammoniumperjodat 261. Tetraammoniumperjodat 261. Ammoniumfluorid 261. Fluorwasserstofffluorammonium 262. Ammoniumsulfid 262. Ammoniumsulfhydrat 263. Ammoniumtetrasulfid 264. Ammoniumpentasulfid 264. Ammoniumheptasulfid 265. Ammoniumsulfat 265. Ammoniumpyrosulfat 266. Ammoniumsulfat 267. Kaliumammoniumsulfat 268. Natriumammoniumsulfat 268. Lithiumammoniumsulfat 268. Ammoniumpyrosulfat 269. Ammoniumoctosulfat 269. Ammoniumper-sulfat 269. Ammoniumthiosulfat 269. Ammoniumdithionat 270. Ammoniumtrithionat 270. Ammoniumhyponitrit 270. Ammoniumnitrit 270. Ammoniumnitrat 271. Verbindungen von Ammoniumnitrat und Ammoniak 273. Ammoniumsalze der Imidosulfosäure 273. Diammoniumimidosulfonat 273. Triammoniumimidosulfonat 273. Natriumammoniumimidosulfonat 273. Ammoniumhypophosphit 274. Ammoniumthiophosphite 274. Ammoniumsubphosphate 274. Tetraammoniumsubphosphat 274. Diammoniumsubphosphat 274. Monoammoniumsubphosphat 275. Ammoniumorthophosphate 275. Natriumammoniumorthophosphat 275. Lithiumammoniumphosphat 272. Ammoniumthioorthophosphat 276. Ammoniumpyrophosphat 276. Kaliumammoniumpyrophosphat 277. Natriumammoniumpyrophosphat 277. Ammoniummetaphosphat 277. Ammoniumdimetaphosphat 277. Ammoniumdekametaphosphat 277. Kaliumammoniumdekametaphosphat 277. Ammoniumpentametaphosphat 277. Ammonium- $\beta$ -metaphosphat 277.	

Kaliumammoniummetaphosphate 277. Natriumammoniumdimetaphosphat 277. Natriumamidophosphate 277. Ammoniumarsenite 278. Ammoniumarseniate 278. Ammoniumsulfarsenite 278. Ammoniumpyrosulfarsenit 278. Ammoniumsulfarsenit 278. Ammoniumhyposulfarsenit 278. Ammoniumsulfarseniate 278. Ammoniumantimoniate 279. Ammoniumantimoniat 279. Ammoniummetantimoniat 279. Ammoniumsulfantimoniate 279. Ammonium und Wismuth 280. Ammoniumkarbonat 280. Ammoniumsесquikarbonat 282. Ammoniumbikarbonat 282. Ammoniumbikarbonat mit Ammoniumkarbamat 284. Ammoniumsulfokarbonat 285. Ammoniumcyanid 285. Ammoniumcyanat 285. Rhodanammonium 285. Ammoniumsilikat 286. Ammoniumsiliciumfluorid 286. Ammoniumstannat 287. Ammoniumsulfostannate 287. Ammoniumstannokarbonat 288. Hydroxylamin- oder Oxyammoniumsalze 288.

## Die Alkalimetalle im Allgemeinen . . . . . 290

## Calcium . . . . . 292

Calciummetall 292. Calciummonoxyd 294. Calciumhydroxyd 295. Calciumsuperoxyd 297. Calciumchlorid 297. Calciumoxychlorid 302. Calciumhypochlorit 303. Chlorkalk 303. Calciumchlorat 306. Calciumperchlorat 306. Calciumbromid 306. Calciumbromat 307. Calciumjodid 307. Calciumoxyjodid 308. Jodkalk 308. Calciumjodat 308. Calciumfluorid 308. Calciummonosulfid 309. Calciumsulfhydrat 310. Kalkschwefelleber 311. Calciumtetrasulfid 311. Calciumpentasulfid 311. Calciumoxysulfide 311. Calciumhydroxyhydroxyd 311. Calciumoxytetrasulfid 312. Calciumsulfid 312. Calciumbisulfid 313. Calciumsulfat 313. Calciumkaliumsulfat 316. Calciumnatriumsulfat 316. Calciumammoniumsulfat 316. Calciumdihydrosulfat 316. Calciumhexahydrosulfat 316. Calciumthiosulfat 317. Calciumdithionat 317. Calciumnitrit 317. Calciumnitrat 317. Calciumphosphoret 318. Calciumhypophosphit 319. Calciumhypophosphat 320. Monocalciumhypophosphat 320. Calciumorthophosphat 320. Monocalciumphosphat 320. Dicalciumphosphat 320. Tricalciumphosphat 321. Monocalciumpyrophosphat 323. Dicalciummetaphosphat 323. Calciumhexametaphosphat 324. Calciumarsenit 324. Calciumarseniat 324. Calciumpyroarseniat 324. Calciumsulfarsenite 324. Calciumantimoniat 325. Kohlenstoffcalcium 325. Calciumkarbonat 325. Calciumcyanid 327. Siliciumcalcium 327. Calciumsilikate 327. Calciumorthosilikat 327. Calciummetasilikat 327. Calciumchlorosilikat 328. Calciumfluosilikat 328. Calciumsilicophosphate 328. Calciumstannat 328. Calciumsilicostannat 328.

## Strontium . . . . . 329

Strontiummetall 329. Strontiumwasserstoff 330. Strontiummonoxyd 330. Strontiumhydroxyd 331. Strontiumsuperoxydhydrat 333. Strontiumchlorid 333. Strontiumchloridammoniak 336. Strontiumchlorit 336. Strontiumchlorat 336. Strontiumperchlorat 337. Strontiumbromid 337. Strontiumhypobromit 338. Strontiumbromat 338. Strontiumjodid 338. Strontiumjodat 338. Monostrontiumperjodat 339. Distrontiumperjodat 339. Tristrontiumperjodat 339. Pentastrontiumperjodat 339. Strontiumfluorid 339. Strontiummonosulfid 339. Strontiumsulfhydrat 340. Strontiumtetrasulfid 340. Strontiumpentasulfid 340. Strontiumoxysulfid 340. Strontiumthiosulfat 340. Strontiumsulfid 341. Strontiumsulfat 341. Strontiumkaliumsulfat 342. Strontiumammoniumsulfat 342. Strontiumhydrosulfat 342. Strontiumpyrosulfat 342. Strontiumdithionat 342. Strontiumtetrathionat 343. Strontiumhyponitrit 343. Strontiumnitrit 343. Strontiumnitrat 343. Strontiumphosphoret 344. Strontiumhypophosphit 344. Strontiumphosphat 344. Strontiumorthophosphate 344. Tristrontiumphosphat 344. Distrontiumphosphat 344. Strontiumkaliumorthophosphat 345. Strontiumnatriumorthophosphat 345. Strontiumpyrophosphat 345. Strontiumkaliumpyrophosphat 345. Strontiumnatriumpyrophosphat 345. Strontiummetaphosphat 345. Stron-



tiumnatriummetaphosphat 345. Strontiumarsenit 345. Strontiumarseniat 345. Natriumstrontiumarseniat 345. Strontiumpyroarseniat 345. Strontiumsulfarsenit 345. Kohlenstoffstrontium 346. Strontiumkarbonat 346. Strontiumnatriumkarbonat 347. Strontiumcyanid 347. Strontiumrhodanid 347. Strontiumsilikat 347. Kieselfluorstrontium 347. Strontiankali 347. Strontiannatron 347.

## **Baryum** . . . . . 348

Baryummetall 348. Baryummonoxyd 349. Baryumhydroxyd 350. Baryumsuperoxyd 354. Baryumsuperoxydhydrat 355. Baryumchlorid 355. Baryumoxychlorid 362. Baryumhypochlorit 362. Baryumchlorit 363. Baryumchlorat 363. Baryumperchlorat 364. Baryumbromid 364. Baryumperbromid 365. Baryumchlorobromid 365. Baryumhypobromit 365. Baryumbromat 366. Baryumperbromat 366. Baryumjodid 366. Baryumjodat 367. Baryumperjodate 368. Baryumhalbperjodat 368. Baryumzweifünftelperjodat 368. Baryumfünftelperjodat 368. Baryumfluorid 369. Fluorchlorbaryum 369. Baryummonosulfid 369. Baryumsulfhydrat 371. Baryumtrisulfid 372. Baryumtetrasulfid 372. Baryummono- und -tetrasulfid 372. Baryumpentasulfid 373. Baryumsulfid 373. Baryumsulfat 373. Baryumhydrosulfat 377. Baryumpyrosulfat 377. Baryumthiosulfat 377. Baryumdithionat 378. Baryumtrithionat 378. Baryumtetrathionat 378. Baryumpentathionat 379. Baryumhyponitrit 379. Baryumhyponitrososulfat 379. Baryumnitrit 380. Baryumkaliumnitrit 380. Baryumnitrat 380. Phosphorbaryum 382. Baryumhypophosphit 382. Baryumphosphit 383. Monobaryumphosphit 383. Baryumhypophosphat 384. Monobaryumhypophosphat 384. Monobaryumphosphat 385. Dibaryumphosphat 385. Baryumorthophosphate 386. Tribaryumphosphat 386. Baryumkaliumphosphat 386. Baryumphosphat und Chlorbaryum 386. Baryumnatriumphosphat 386. Baryumpyrophosphat 387. Baryumtetraphosphat 387. Monobaryummetaphosphat 387. Dibaryummetaphosphat 387. Tribaryummetaphosphat 388. Baryumhexametaphosphat 388. Baryumarsenit 388. Baryumarseniat 388. Baryumsulfarsenit 389. Baryumsulfarsenat 389. Baryumsulfarsenit 389. Baryumpyrosulfarseniat 390. Baryumantimoniat 390. Baryumsulfantimoniat 390. Baryumkarbonat 390. Baryumbikarbonat 392. Baryumcyanid 393. Baryumrhodanid 393. Baryumsilikat 393. Kieselfluorbaryum 393.

## **Die Erdalkalien im Allgemeinen** . . . . . 394

## **Beryllium** . . . . . 397

Berylliummetall 397. Beryllium und Wasserstoff 399. Berylliumoxyd 399. Berylliumhydroxyde 401. Beryllerdehydrat 401. Berylliumchlorid 401. Berylliumoxychlorid 401. Berylliumchlorat 402. Berylliumperchlorat 402. Berylliumbromid 402. Berylliumoxybromid 402. Berylliumbromat 402. Berylliumjodid 402. Berylliumoxyjodid 402. Berylliumjodat 402. Berylliumperjodate 402. Berylliumfluorid 403. Fluorberylliumkalium 403. Berylliumnatriumfluorid 403. Berylliumammoniumfluorid 403. Berylliumsulfid 403. Berylliumsulfat 403. Berylliumdithionat 404. Berylliumsulfat 404. Berylliumkaliumsulfat 405. Berylliumnatriumsulfat 405. Berylliumammoniumsulfat 405. Berylliumnitrat 405. Berylliumphosphid 406. Berylliumhypophosphit 406. Berylliumphosphit 406. Berylliumorthophosphate 406. Berylliumpyrophosphat 406. Berylliumphosphatnitrat 406. Berylliumnatriumpyrophosphat 406. Berylliumnatriumammoniumphosphat 406. Berylliumammoniumorthophosphat 406. Berylliumwismuthjodid 407. Berylliumkarbonat 407. Berylliumkaliumkarbonat 407. Berylliumammoniumkarbonat 407. Ferrocyanberyllium 407. Berylliumorthosilikat 407. Berylliumnatriumsilikat 407. Berylliumchloridzinnchlorid 408. Kaliumberyllat 408. Natriumberyllat 408.

**Magnesium** . . . . . 409

Magnesiummetall 409. Magnesiumwasserstoff 413. Magnesiumsuboxyd 413. Magnesiumoxyd 414. Magnesiumhydroxyd 415. Magnesiumchlorid 416. Magnesiumzinchlorid 418. Magnesiumchloridzinchlorid 418. Magnesiumkaliumchlorid 418. Magnesiumoxydnatriumchlorid 418. Magnesiumnatriumchlorid 418. Magnesiumammoniumchlorid 419. Magnesiumchloridammoniak 419. Magnesiumcalciumchlorid 419. Magnesiumoxychloride 419. Magnesiumchloridphosphoroxychlorid 420. Magnesiumchloridjodechlorid 420. Magnesiumhypochlorit 420. Magnesiumchlorat 420. Magnesiumperchlorat 420. Magnesiumbromid 420. Magnesiumkaliumbromid 421. Magnesiumhypobromit 421. Magnesiumbromat 421. Magnesiumjodid 421. Magnesiumhypojodit 422. Magnesiumjodat 422. Monomagnesiumperjodat 422. Dimagnesiumperjodat 422. Tetramagnesiumperjodat 422. Magnesiumkaliumperjodat 423. Magnesiumammoniumperjodat 423. Magnesiumfluorid 423. Magnesiumzinfluorid 423. Magnesiumnatriumfluorid 424. Magnesiumborfluorid 424. Magnesiummonosulfid 424. Magnesiumpolysulfide 424. Magnesiumsulfhydrat 424. Magnesiumoxysulfid 425. Magnesiumthiosulfat 425. Magnesiumkaliumthiosulfat 425. Magnesiumammoniumthiosulfat 425. Magnesiumsulfid 425. Magnesiumammoniumsulfid 426. Magnesiumsulfat 426. Magnesiumkaliumsulfat 430. Magnesiumsulfatkaliumchlorid 431. Magnesiumsulfatkaliumnitrat 432. Magnesiumnatriumsulfat 432. Magnesiumsulfatnatriumchlorid 432. Magnesiumammoniumsulfat 432. Magnesiumcalciumsulfat 433. Magnesiumcalciumkaliumsulfat 433. Magnesiumbisulfat 433. Magnesiumpersulfat 433. Magnesiumsulfat und -karbonat 433. Magnesiumsulfokarbonat 433. Magnesiumnitrid 434. Magnesiumnitrit 434. Magnesiumkaliumnitrit 434. Magnesiumnitrat 434. Magnesiumcalciumnitrat 435. Magnesiumphosphid 436. Magnesiumhypophosphit 436. Magnesiumphosphit 436. Magnesiumammoniumphosphit 437. Magnesiumhypophosphat 437. Magnesiumorthophosphat 437. Magnesiumphosphatfluorcalcium 437. Magnesiumcalciumphosphatcalciumchlorofluorid 438. Monomagnesiumphosphate 438. Magnesiumkaliumorthophosphat 439. Magnesiumnatriumorthophosphat 439. Magnesiumammoniumorthophosphat 439. Magnesiummetaphosphate 440. Magnesiumnatriummetaphosphat 440. Magnesiumammoniumdimetaphosphat 440. Magnesiumdimetaphosphat 440. Magnesiummetaphosphatammoniak 440. Magnesiumtrimetaphosphate 440. Magnesiumnatriumtrimetaphosphat 441. Magnesiumhexametaphosphat 441. Magnesiumpyrophosphat 441. Magnesiumnatriumpyrophosphat 441. Magnesiumtetraphosphat 441. Magnesiumarsenid 442. Magnesiumarsenit 442. Magnesiumorthoarseniat 442. Monomagnesiumarseniat 442. Magnesiumkaliumarseniat 442. Magnesiumnatriumarseniat 442. Magnesiumammoniumarseniat 442. Magnesiumcalciumarseniat 443. Magnesiummetaarseniat 443. Magnesiummetaantimoniat 443. Magnesiumkarbid 443. Magnesiumkarbonat 443. Magnesiumkaliumkarbonat 445. Magnesiumnatriumkarbonat 446. Magnesiumammoniumkarbonat 446. Magnesiumhydroxycalciumkarbonat 446. Magnesiumcalciumkarbonat 446. Magnesiumbikarbonat 447. Magnesiumcyanid 450. Magnesiumferrocyanür 450. Magnesiumkaliumferrocyanid 450. Magnesiumkaliumferricyanid 450. Magnesiumsilicid 450. Magnesiumsilikate 451. Olivin 451. Enstatit 451. Talk 451. Speckstein 451. Serpentin 451. Meerschaum 451. Antigorit 452. Pikrophyllit 452. Pikrosmin 452. Magnesiumcalciumsilikate 452. Magnesiumzirkoniumoxyd 452. Magnesiumzirkoniumfluorid 452. Magnesiumstannat 452. Magnesiumkaliumoxyd 452. Legierungen 452. Magnesium und Antimon 453. Magnesium und Wismuth 453. Magnesium und Zinn 453. Magnesium und Kalium 453. Magnesium und Natrium 453.

**Zink** . . . . . 454

Zinkmetall 454. Zinkwasserstoff 459. Zinksuboxyd 459. Zinkoxyd 459. Zinkhydroxyd 460. Zinkperoxyd 461. Zinkchlorid 461. Zink-



kaliumchlorid 462. Zinknatriumchlorid 462. Zinkammoniumchlorid 462. Zinkchloridammoniak 462. Zinkoxychlorid 463. Zinkhypochlorit 463. Zinkchlorat 464. Zinkperchlorat 464. Zinknitrosylechlorid 464. Zinkbromid 464. Zinkammoniumbromid 464. Zinkoxybromid 464. Zinkbromatammoniak 465. Zinkjodid 465. Zinkkaliumjodid 465. Zinknatriumjodid 465. Zinkammoniumjodid 465. Zinkjodidammoniak 465. Zinkbaryumjodid 466. Zinkoxyjodid 466. Zinkbijodid 466. Zinkjodat 466. Zinkjodatammoniak 466. Zinkperjodat 466. Zinkkaliumperjodat 466. Zinkfluorid 466. Zinkfluorwasserstoff 466. Zinkborofluorid 466. Zinksilicofluorid 467. Zinktitänfluorid 467. Zinkzirkoniumfluorid 467. Zinkzinnfluorid 467. Zinkkaliumfluorid 467. Zinksulfid 467. Zinksulphydrat 469. Zinkpenta-sulfid 469. Zinksulfokarbonat 469. Zinksulfidphosphorsulfid 469. Zinkoxysulfid 469. Zinkthiosulfat 469. Zinkthiosulfatammoniak 469. Zinkdithionat 469. Zinkdithionatammoniak 469. Zinktrithionat 470. Zinktetra-thionat 470. Zinkpentathionat 470. Zinksulfat 470. Zinksulfatammoniak 470. Zinksulfat 470. Zinkkaliumsulfat 473. Zinknatrium-sulfat 473. Zinkammoniumsulfat 473. Zinksulfatammoniak 473. Zinkmagnesiumsulfat 474. Zinkmagnesiumkaliumsulfat 474. Zinkmagnesiumammoniumsulfat 474. Zinkmagnesiumkaliumammonium-sulfat 474. Zinknitrid 474. Zinknitrit 475. Zinkkaliumnitrit 475. Zinknitrat 475. Zinkphosphid 476. Zinkhydrophosphid 476. Zinkoxyphosphor 477. Zinkhypophosphit 477. Zinkphosphit 477. Zinkorthophosphat 477. Zinkammoniumorthophosphat 478. Zinkpyro-phosphat 478. Zinkpyrophosphatammoniak 478. Zinkmetaphosphat 478. Zinkdimetaphosphat 478. Zinknatriumphosphat 478. Zinknatriumtrimetaphosphat 479. Zinkmetaphosphatammoniak 479. Zinkthiophosphat 479. Zinkarsenid 479. Zinkarsenit 479. Zinkarseniat 479. Zinkdiarseniat 480. Zinkkaliumarseniat 480. Zinknatriumarse-niat 480. Zinkarsensulfid 480. Zinksulfarsenit 480. Zinksulfarseniat 480. Dizinksulfarseniat 480. Zinksilicoarsenid 480. Zinkantimon 480. Zinkantimoniat 481. Zinksulfantimoniat 481. Zinkwismuthjodid 481. Zinkwismuthjodürbromid 481. Zinkkohlenstoff 481. Zinkkarbonat 481. Zinkkaliumkarbonat 482. Zinknatriumkarbonat 482. Zinkammonium-karbonat 482. Zinkkarbonatammoniak 482. Zinkbikarbonat 483. Zinkeyanid 483. Zinkkaliumcyanid 483. Zinknatriumcyanid 483. Zinkbaryumcyanid 483. Zinkferrocyanid 483. Zinkferrocyanidammoniak 483. Zinkferrieyanid 483. Zinksulfoeyanid 483. Zinksulfoeyanid-ammoniak 483. Zinknitroprussid 483. Zinksilikat 484. Zinkstannat 484. Zinkoxydkali 484. Zinkoxydnatron 484. Zinkammonium 485. Zinkoxydammoniak 485. Zinkcalciumhydroxyd 485. Zinkstrontium-hydroxyd 485. Zinkbaryumhydroxyd 485. Legirungen 486. Zink und Kalium 486. Zink und Natrium 486. Zink und Calcium 486. Zink und Magnesium 486. Zink und Zinn 486.

## Cadmium . . . . . 488

Cadmiummetall 488. Cadmiumsuboxyd 490. Cadmiumsubhydroxyd 490. Cadmiumoxyd 490. Cadmiumhydroxyd 491. Cadmiumperoxyd 491. Cadmiumchlorid 491. Cadmiumkaliumchlorid 492. Cadmium-natriumchlorid 492. Cadmiumammoniumchlorid 492. Cadmiumchlorid-ammoniak 492. Cadmiumcalciumchlorid 493. Cadmiumstrontium-chlorid 493. Cadmiumbaryumchlorid 493. Cadmiummagnesiumchlorid 493. Cadmiumoxychlorid 494. Chloreadmiumschwefelcadmium 494. Cadmiumchlorat 494. Cadmiumperchlorat 494. Cadmiumbromid 494. Cadmiumkaliumbromid 495. Cadmiumnatriumbromid 495. Cadmium-ammoniumbromid 495. Cadmiumbromidammoniak 495. Cadmium-baryumbromid 495. Cadmiumoxybromid 495. Cadmiumbromat 495. Cadmiumbromatammoniak 495. Cadmiumjodid 495. Cadmiumkalium-jodid 496. Cadmiumnatriumjodid 496. Cadmiumammoniumjodid 496. Jodeadmiumammoniak 496. Cadmiumstrontiumjodid 496. Cadmium-baryumjodid 496. Cadmiumjodat 496. Cadmiumjodatammoniak 496. Cadmiumperjodat 497. Monocadmiumperjodat 497. Tetracadmium-perjodat 497. Dicadmiumperjodat 497. Cadmiumfluorid 497. Cad-

miammoniumfluorid 497. Cadmiumsulfid 497. Cadmiumpentasulfid 498. Cadmiumsulfid 498. Cadmiumammoniumsulfid 498. Cadmiumsulfatammoniak 498. Cadmiumdithionat 498. Cadmiumdithionatammoniak 498. Cadmiumtetrathionat 499. Cadmiumsulfat 499. Cadmiumkaliumsulfat 499. Cadmiumnatriumsulfat 499. Cadmiumammoniumsulfat 499. Cadmiumsulfatammoniak 500. Cadmiummagnesiumsulfat 500. Cadmiumsulfokarbonat 500. Cadmiumnitrid 500. Cadmiumnitrit 500. Cadmiumkaliumnitrit 500. Cadmiumnitrat 501. Cadmiumnitratanmoniak 501. Cadmiumphosphid 501. Cadmiumhypophosphit 502. Cadmiumcalciumhypophosphit 502. Cadmiumphosphit 502. Cadmiumorthophosphat 502. Cadmiumammoniumphosphat 502. Cadmiumpyrophosphat 502. Cadmiummetaphosphat 502. Cadmiumthiophosphat 502. Cadmiumarsenür 503. Cadmiumarseniat 503. Cadmiumkaliumarseniat 503. Cadmiumnatriumarseniat 503. Cadmiumsulfarsenit 503. Cadmiumsulfarseniat 503. Cadmiumsulfantimoniat 503. Cadmiumkarbonat 503. Cadmiumcyanid 504. Cadmiumkaliumcyanid 504. Cadmiumbaryumcyanid 504. Cadmiumrhodanid 504. Cadmiumferrocyanid 504. Cadmiumferricyanid 504. Cadmiumsilicofluorid 504. Cadmiumhydroxilicat 504. Cadmiumzirkoniumfluorid 504. Cadmiumzinnfluorid 505. Cadmiumkaliumoxyd 505. Cadmiumnatriumoxyd 505. Cadmiumoxydammoniak 505. Legirungen 505. Cadmium-Wismuth 505. Cadmium-Zinn 505. Cadmium-Wismuth-Zinn 505.

**Blei**

506

Bleimetall 506. Blei und Sauerstoff 519. Bleisuboxyd 519. Bleioxyd 520. Bleihydroxyde 524. Bleihyperoxyd 525. Bleihyperoxydhydrat 528. Bleichlorid 528. Bleioxychloride 531. Bleichloriddoppelsalze 533. Bleihyperchlorid 534. Bleihyperchloriddoppelsalze 535. Bleichlorit 536. Bleichlorat 536. Bleiperchlorat 536. Bleibromid 537. Bleioxybromide 538. Bleibromidbromwasserstoff 538. Bleichlorobromid 538. Bleibromiddoppelsalze 538. Bleihyperbromid 539. Bleibromat 539. Bleijodid 540. Bleioxyjodide 541. Bleijodiddoppelsalze 542. Bleihyperjodid 544. Bleijodat 544. Bleiperjodat 545. Bleifluorid 545. Bleihyperfluoridkaliumfluorid 545. Blei und Schwefel 546. Bleisulfid 546. Bleithiosulfat 549. Bleisulfid 550. Bleisulfat 550. Bleihydro-sulfat 553. Bleipyrosulfat 554. Bleipersulfat 554. Bleidithionat 554. Bleitritheionat 554. Bleitetraethionat 554. Bleiuidosulfonat 555. Bleinitrit 555. Bleinitrat 556. Bleinitrosnitrat 559. Bleiphosphid 561. Bleihypophosphid 561. Bleiphosphit 561. Bleiphosphate 562. Blei-orthophosphat 562. Bleiprophosphate 563. Bleimetaphosphate 563. Bleidimetaphosphat 563. Bleidimetaphosphatammoniumdimetaphosphat 564. Bleitrimetaphosphat 564. Bleitetrametaphosphat 564. Bleisulfophosphat 564. Salze der Amidophosphorsäuren 564. Bleiarsenide 565. Bleiorthoarsenit 565. Bleipyroarsenit 565. Bleimetaarsenit 565. Bleiorthoarseniate 565. Bleipyroarseniat 566. Bleipyrosulfarsenit 566. Bleimetasulfarsenit 566. Bleiorthoantimoniat 566. Bleimetaantimoniat 566. Bleisulfantimonite 567. Bleiorthosulfantimoniat 567. Blei und Wismuth 567. Bleikarbonat 567. Verbindungen mit Salzen 568. Bleikarbonat, basisches 569. Bleicyanid 572. Bleicyanat 573. Bleichlorocyanid 573. Bleicyanurat 573. Bleisulfocyanid 573. Siliciumblei 574. Bleisilikat 574. Bleialkalisilikat 574. Kieselfluorblei 574. Fluortitanblei 575. Blei und Zirkonium 575. Blei und Zinn 575. Bleioxydkali 575. Kaliumplumbat 575. Bleioxydnatron 576. Natriumplumbat 576. Bleioxydkalk 576. Calciumplumbat 576. Strontiumplumbat 577. Bleioxydbaryt 577. Baryumplumbat 577. Metablei-plumbat 577. Orthobleiplumbat 578. Bleilegirungen 580. Blei-Antimon 580. Blei-Wismuth 581. Blei-Zinn 581. Blei-Antimon-Zinn 583. Blei-Wismuth-Zinn 584. Blei-Antimon-Wismuth-Zinn 584. Blei-Kalium 585. Blei-Natrium 585. Blei-Calcium 585. Blei-Magnesium 585. Blei-Zinn 585. Blei-Zinn-Zinn 585. Blei-Cadmium 586. Blei-Wismuth-Cadmium 586. Blei-Zinn-Cadmium 586. Blei-Wismuth-Zinn-Cadmium 586.



**Thallium**

Thalliummetall 587. Thallium und Wasserstoff 592. Thallium und Sauerstoff 592. Thalliumoxydul 593. Thalliumhydroxydul 594. Thalliumsesquioxyd 594. Thalliumoxyd 594. Thalliumhydroxyd 596. Thalliumorthohydrat 597. Thalliumoxyduloxyd 597. Thalliumchlorür 597. Verbindungen mit Metallechloriden 598. Thalliumchlorid 599. Verbindungen mit Metallechloriden und mit  $\text{NH}_3$  599. Thalliumchloridammoniak 599. Thallochlorat 600. Thalloperchlorat 601. Thalliumbromür 601. Thalliumbromid 601. Thallobromat 602. Thalliumjodür 602. Thalliumjodid 603. Thallojodat 604. Thallijodat 604. Thalloperjodat 604. Thalliperjodat 605. Thalliumfluorür 605. Thalliumsulfür 605. Thalliumsulfid 606. Verbindungen mit Metallsulfiden 606. Thallothiosulfat 607. Thallosulfat 607. Thalosulfat 608. Thallohydrosulfat 608. Verbindungen mit Sulfaten 609. Thalliumalaun 609. Eisenthalliumalaun 610. Chromthalliumalaun 610. Thallsulfat 610. Verbindungen mit Sulfaten 610. Thallodithionat 611. Thallonitrat 611. Thallinitrat 611. Phosphorthallium 612. Thallohypophosphate 612. Thalloorthophosphate 612. Dithallomonoorthophosphat 613. Thallodihydroorthophosphat 613. Thallioorthophosphate 613. Thallopyrophosphate 613. Thallometaphosphat 614. Thalloorthothiophosphat 614. Arsenhallium 614. Thalloarseniate 614. Thallarseniat 615. Thallosulfarsenit 615. Antimonthallium 615. Wismuththallium 615. Thallokarbonate 616. Thalliumcyanverbindungen 616. Thalliumcyanür 616. Thalliumcyanürcyanid 617. Thallocyanat 617. Schwefelcyanthallium 617. Ferrocyanthallium 618. Kobaltcyanthallium 618. Platinecyanthallium 618. Thalliumglas 618. Thallochromat 619. Thallodiechromat 619. Thallotrichromat 619. Thallomolybdänat 619. Thalliummolybdänoxyfluorid 620. Thallowolframat 620. Thalloorthovanadinat 621. Thallopyrovanadinat 621. Thallometavanadinat 621. Thalloctovanadinat 621. Thallodekavanadinat 621. Thallotetrakadekavanadinat 621. Thalliumlegierungen 622. Thallium-Zinn 622. Thallium-Wismuth-Zinn 622. Thallium-Kalium 622. Thallium-Natrium 622. Thallium-Magnesium 622. Thallium-Zink 622. Thallium-Cadmium 622. Thallium-Wismuth-Cadmium 622. Thallium-Blei 622. Thallium-Wismuth-Blei 622. Thallium-Kupfer 622. Thallium-Silber 623. Thallium-Quecksilber 623. Thallium-Aluminium 623.

**Kupfer**

624

Kupfermetall 624. Kupferwasserstoff 646. Kupfer und Sauerstoff 647. Kupferoxydul 647. Kupferoxyd 648. Kupferhydroxydul 650. Kupferoxyduloxyde 651. Kupferoxyd 651. Kupferhydroxyde 656. Kupfersäure 659. Kupferhyperoxydhydrat 659. Kupfersubchlorid 660. Kupferchlorür 660. Kupferchlorürchlorwasserstoff 663. Kupferchlorürchlorkalium 663. Kupferchlorürchlornatrium 663. Kupferchlorürchlorammonium 663. Kupferchlorürchlorbaryum 663. Kupferchlorürkohlenoxyd 663. Kupferchlorid 664. Kupferoxychloride 667. Kupferchloriddeppelsalze 669. Kupferhypochlorit 671. Kupferchlorat 672. Kupferperchlorat 672. Kupferbromür 672. Kupferbromürbromwasserstoff 673. Kupferbromid 673. Kupferoxybromid 674. Kupferbromiddoppelsalze 674. Kupferbromat 674. Kupferjodür 674. Kupferjodürjodkalium 674. Kupferjodürjodammonium 676. Kupferjodid 676. Kupferjodat 677. Kupferperjodat 677. Kupferfluorür 677. Kupferfluorid 678. Kupferoxyfluorid 678. Kupfersulfür 679. Kupferoxysulfür 680. Verbindungen des Kupfersulfür mit Sulfiden 681. Kupfersulfid 682. Kupferoxysulfide 684. Verbindungen des Kupfersulfid mit Sulfiden 684. Kupferpolysulfid 687. Cuprothiosulfat 687. Cuprosulfat 689. Cuprisulfat 692. Cuprocuprisulfite 692. Doppelsalze der Kupfersulfite 694. Cuprisulfat 694. Cupridithionat 705. Cuprotetrathionat 705. Cupritetrathionat 705. Stickstoffkupfer 705. Cuprammonium 706. Kupferoxydulammoniak 706. Kupferoxydammoniak 706. Cuprammoniumsalze 708. Cupritnitrit 713. Cupriammoniumnitrit 714. Nitrokupfer 714. Cupritnitrat

715. Cupriammoniumnitrat 716. Cuprihypophosphit 719. Cupriphosphit 719. Cupriphosphate 720. Cupriammoniumorthophosphate 722. Cupriammoniumpyrophosphate 722. Cupridimetaphosphat 723. Kupfersalze substituierter Phosphorsäuren 723. Cupriamidopyrophosphat 723. Cupritriamidopyrophosphat 723. Cupridiamidosulfophosphat 724. Cupriarsenit 725. Cupriarsenate 725. Cupriammoniumarseniat 727. Cupriableiarseniat 727. Kupferoxydulantimonoxyd 728. Kupferoxydantimonoxyd 728. Cuprimetantimoniat 728. Cupriammoniumpyrantimoniat 729. Kupfer und Wismuth 729. Kohlenstoffkupfer 729. Kuprikarbonat 729. Cupriammoniumkarbonat 732. Cuprizinkkarbonat 732. Cupriableikarbonatbleisulfat 732. Kupfer und Schwefelkohlenstoff 732. Kupfercyanür 733. Kupfercyanürcyanide 734. Kupfercyanid 735. Cupri-cyanat 735. Cupricyanurat 735. Kupfersulfocyanür 735. Kupfersulfocyanürcyanid 736. Kupfersulfocyanid 736. Siliciumkupfer 736. Cuprisilikate 737. Cupriammoniumsilikat 737. Kupfersiliciumfluoride 737. Cuprostannat 738. Cupristannat 738. Kupferoxydalkali 738. Kupferoxydkali 738. Kupferoxydnatron 739. Kupferlegierungen 739.

**Silber**

744

Silbermetall 744. Silber mit Sauerstoff 764. Silbersuboxyd 764. Silberhydroxydul 766. Silberoxyd 766. Silberhydroxyd 770. Silberhyperoxyd 771. Silber und Chlor 772. Silbersubchlorid 772. Silberchlorid 775. Silberhypochlorit 780. Silberchlorit 780. Silberchlorat 780. Silberperchlorat 781. Silberbromid 781. Silberhypobromit 784. Silberbromat 784. Silberperbromat 785. Silberjodür 785. Silberjodid 785. Silberjodat 789. Silberperjodate 789. Silbersubfluorid 791. Silberfluorid 791. Silbersubsulfid 793. Silbersulfid 794. Silberthiosulfat 797. Silbersulfid 798. Silberhemisulfat 799. Silbersulfat 799. Silberdithionat 801. Silberammonium 801. Silberoxydammoniak 801. Silberimidosulfonat 804. Silberhyponitrit 804. Silbernitril 804. Silberammoniumnitrit 805. Silbernitrat 806. Silberphosphid 813. Silberhypophosphat 813. Silberorthophosphat 813. Silberpyrophosphat 814. Silbermetaphosphate 815. Silbersulfophosphat 815. Silberoxydsalze substituierter Phosphorsäuren 816. Silberarsenid 816. Silberarsenit 817. Silberarsenate 818. Silberantimonid 819. Silbermetantimoniat 820. Silber und Wismuth 820. Silberkarburete 820. Silberkarbonat 821. Silbercyanid 822. Silbercyanat 824. Silbercyanurat 824. Silberrhodanid 825. Siliciumsilber 825. Silbersilikat 825. Fluorsiliciumsilber 826. Silberpurpur 826. Fluorzinnsilber 827. Silberlegierungen 827.

**Quecksilber**

830

Quecksilbermetall 830. Hydrogeniumamalgam 838. Quecksilber und Sauerstoff 838. Quecksilberoxydul 839. Quecksilberhydroxydul 840. Quecksilberoxyd 841. Quecksilberchlorür 844. Quecksilberchlorid 850. Quecksilberoxychloride 856. Verbindungen des  $HgCl_2$  mit Chloriden und anderen Salzen 858. Mercurochlorat 862. Mercurichlorit 862. Mercuroperchlorat 862. Mercuriperchlorat 862. Quecksilberbromür 863. Quecksilberbromid 863. Quecksilberoxybromid 864. Mercurihypobromit 866. Mercurobromat 866. Mercuribromat 866. Quecksilberjodür 866. Quecksilberjodid 869. Quecksilberoxyjodid 872. Verbindungen des  $HgJ_2$  872. Quecksilberhyperjodid 875. Mercurojodat 875. Mercurijodat 876. Mercuroperjodat 877. Mercuriperjodat 877. Quecksilberfluorür 877. Quecksilberfluorid 878. Quecksilberoxyfluorid 878. Quecksilber und Schwefel 878. Quecksilbersulfid 879. Quecksilberoxydsulfid 883. Quecksilbersulfchlorid 883. Quecksilbersulfobromid 883. Quecksilbersulfjodid 884. Quecksilbersulfosulfid 884. Mercurothiosulfat 887. Mercurithiosulfat 887. Mercurosulfid 888. Mercurisulfid 888. Mercurosulfat 891. Mercurisulfat 892. Mercurodithionat 895. Quecksilbernitril 895. Quecksilberammoniumverbindungen 896. Quecksilberammonium 897. Dimercuriammoniumoxyd 897. Dimercuriammoniumhydroxyde 897. Dimercuriammoniumchlorid 899. Dimercuriammoniumbromid 903. Dimercuriammoniumbromat 903. Dimer-



curiammoniumjodid 904. Dimercuriammoniumjodat 905. Dimercuriammoniumfluorid 906. Dimercuriammoniumsulfid 906. Dimercuriammoniumsulfat 906. Mercuriimidisulfonat 908. Mercuronitrit 909. Mercurinitrit 909. Mercuronitrat 909. Mercurinitrat 912. Mercuromercurinitrat 913. Dimercuriammoniumnitrat 915. Quecksilberphosphid 916. Verbindungen des Quecksilberphosphids 916. Mercuriphosphit 917. Mercurophosphat 917. Mercuropyrophosphat 918. Mercurohexametaphosphat 918. Mercuriphosphate 918. Mercuriorthophosphat 918. Mercuripyrophosphat 919. Mercuritrimetaphosphat 919. Mercurihexametaphosphat 919. Mercuromercuriorthophosphat 919. Mercuritriamidopyrophosphat 919. Dimercuriammoniumphosphat 919. Quecksilberphosphorjodid 919. Quecksilberarsenid 920. Mercuroarsenit 920. Mercuroarsenate 920. Mercuroorthoarseniat 920. Mercurometaarseniat 921. Mercuriarsenate 921. Mercuriorthoarseniat 921. Quecksilberarsenchlorid 922. Quecksilberantimonid 922. Mercuroantimoniat 923. Mercuriantimoniat 923. Quecksilber und Wismuth 923. Mercurokarbonat 923. Dimercuriammoniumkarbonat 924. Quecksilbercyanid 925. Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Quecksilberoxyd und Salzen 926. Mercurocyanat 930. Quecksilberrhodanür 930. Quecksilberrhodanid 931. Quecksilbersiliciumfluorür 932. Quecksilbersiliciumfluorid 932. Quecksilbersiliciumoxyfluorid 932. Zinnamalgam 932. Mercurostannat 933. Mercuristannat 933. Kaliumamalgam 933. Natriumamalgam 934. Kaliumnatriumamalgam 935. Ammoniumamalgam 936. Calciumamalgam 936. Strontiumamalgam 937. Baryumamalgam 937. Verbindungen mit den anderen Metallen, Amalgame 938.

## Alphabetisches Sachregister . . . . . 944

### Druckfehler.

Seite 397 Zeile 13 von unten lies statt 1800: 1888  
 Seite 401 Zeile 18 von unten lies: im HCl-Strom (Debray)  
 Seite 405 Zeile 4 von oben lies statt entsteht: scheidet sich  
 Seite 419 Zeile 13 von oben lies statt H<sub>2</sub>O: Wasser.



## Kalium.

K; AG. 39,03; W. 1.

**Geschichtliches.** Schon bei den alten arabischen Alchemisten (Geber) findet sich das Wort Alkali (von al kaljun); es bezeichnete das aus der Asche von See- und Strandpflanzen erhaltene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Der gleiche Name wurde aber auch für das überall in der Asche von Landpflanzen vorkommende Salz, das  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gebraucht. Beide Salze hielt man für identisch und unterschied sie von dem kohlensauren Ammoniak oder flüchtigen Alkali als fixes Alkali oder Laugensalz. Schon frühzeitig entdeckte man, dass die kohlensauren Alkalien durch Einwirkung von Kalk ätzend werden, man unterschied demnach zwischen milden (den kohlensauren) und ätzenden Alkalien; durch Black wurde 1756 nachgewiesen, dass das milde Alkali eine Verbindung des ätzenden Alkalis mit  $\text{CO}_2$  (fixer Luft) ist. 1736 entdeckte Duhamel de Monceau (Mém. de l'Acad. des scienc. 1736. 215) die Verschiedenheit des in den Landpflanzen vorkommenden Alkalis von dem im Steinsalz enthaltenen; von jetzt ab nannte man jenes Alkali vegetabile, dieses Alkali minerale; Marggraf lehrte 1758 die genaue Unterscheidung beider (namentlich durch die Flammenfärbung). Als indessen Klaproth (Beitr. 2. 39) die Anwesenheit des Alkali vegetabile in den Gesteinen (im Leucit 1796) nachgewiesen hatte, wurde der Name Kali ausschliesslich für dieses Alkali gebräuchlich (in Frankreich potasse [aus Pottasche] genannt). Für das Alkali minerale wählte Klaproth die Bezeichnung Natron, welche nur ein anderer Name für Soda war, aus dem das französische soude (Bezeichnung für Natron) abgeleitet ist. — Die Alkalien wurden lange für einfache Stoffe angesehen; Lavoisier erst vermuthete in ihnen Metalloxyde; die Vermuthung wurde 1807 von Davy durch die Darstellung des K, Na etc. bestätigt und, nachdem jetzt Aetzkali in reinem Zustande dargestellt war, die Kenntniss der Alkaliverbindungen durch Gay-Lussac und Thénard, besonders aber durch Berzelius erweitert.

**Vorkommen.** Als Bestandtheil vieler, in den Gesteinen vorkommender Silikate, namentlich Kalifeldspath, Kaliglimmer (Muscovit), Leucit, Nephelinen, Zeolithen (Apophyllit etc.); accessorisch gleichfalls in vielen Mineralien (Augiten, Serpentin etc.). Im Meerwasser in ge-



ringer Menge als KCl, in Salzsoolen, Mineralwassern, Quellwassern. In Salzlagern (Stassfurt) in zahlreichen Verbindungen: Sylvin (KCl), Carnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), Douglasit ( $\text{K}_2\text{FeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), Kainit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), Pikromerit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ ), Polyhalit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), Krugit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). In vulkanischen Produkten: Alunit [ $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ],  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$  etc. Nothwendiger Bestandtheil des pflanzlichen Organismus. Besonders reich an K-Salzen sind Weinstock, Kartoffel, Zuckerrübe, Tabak etc.; K findet sich dort besonders in Verbindung mit Oxalsäure (besonders reichlich in Rumex- und Oxalisarten), dann mit Aepfelsäure, Weinsäure (Kaliumbitartrat  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$  lagert sich als Weinstein in den Weinfässern ab), Citronensäure etc., auch anorganischen Säuren verbunden. K-Verbindungen finden sich auch im Thierkörper als phosphorsaures Kali, Kaliumalbuminat, KCl, und zwar mit Natron in allen festen Geweben, Milch, Blut, Galle, Lymphe, im Eiweiss und Eidotter, ohne Natron im Fleisch, in geringer Menge im Harn. Der Schweiss der Schafwolle ist reich an K-Salzen. Bei Verwesung stickstoffhaltiger, organischer Stoffe in Gegenwart von K-Verbindungen und Karbonaten der alkalischen Erden wird Kalisalpeter ( $\text{KNO}_3$ ) neben Calcium- (und eventuell Magnesium)-nitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  gebildet; auch durch Wirkung von atmosphärischem  $\text{H}_2\text{O}$ , welches oft salpetrig- und salpetersaures Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) enthält, kann Kalisalpeter entstehen. In industriellen Anlagen werden K-Verbindungen als Nebenprodukte (namentlich KCl, Kaliumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) häufig erhalten, gelegentlich kryst. auch künstliche K-haltige Mineralien aus Schlacken und in Schornsteinen aus (z. B. Feldspath).

**Bildung des Metalls.** Durch Elektrolyse von K-Verbindungen. Davy stellte K 1807 aus Aetzkali durch eine kräftige Volta'sche Batterie (mit 200 Plattenpaaren) zuerst dar. Auch aus Kaliumcyanid (KCN) und KCl (im Gemisch mit  $\text{CaCl}_2$ ). Durch Zerlegung von KOH mit Fe (Gay-Lussac und Thénard) oder Mg (Cl. Winkler); ferner von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit Mg nach Winkler:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{Mg}(\text{Fe}) = 3\text{MgO}(\text{FeO}) + 2\text{K} + \text{C}$  oder  $2\text{KOH} + \text{Mg}(\text{Fe}) = \text{MgO}(\text{FeO}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}$ . Durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit Kohle (zuerst von Curaudau angegeben) nach:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 3\text{CO} + 2\text{K}$ . Durch Reduktion von Schwefelkalium mit Eisenfeile (Dolbear, Ch. N. 26. 33; Arch. Pharm. [3] 1. 535). Das so dargestellte K übertrifft das nach den anderen Methoden erhaltene an Reinheit (Kern, B. 6. 1208). — Na macht unter bestimmten Umständen K aus seinen Verbindungen frei; aus KOH und Kaliumacetat  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$  entstehen beim Erhitzen mit Na Legirungen beider Metalle (Williams, Ch. N. 3. 21; J. 1861. 168; Wauklyn, Ch. N. 3. 66; J. 1861. 168).

**Darstellung des Metalls.** K wird fast ausschliesslich durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit Kohle gewonnen. Die Methode wurde zuerst von Curaudau angewendet (Glühen von verkohltem Weinstein oder einem mit Oel befeuchteten Gemenge von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH und Kohle in einem Flintenlaufe) und von Brunner in die Technik eingeführt. Verbesserungen von Wöhler, Donny und Mareska (A. ch. [3] 35. 147) u. A. (Graham-Otto, S. 56f.).  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Kohle müssen

innigst gemischt werden, verkohlter Weinstein entspricht diesen Anforderungen am besten, und um C und  $K_2CO_3$  möglichst in dem durch die Reaktionsgleichung  $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$  angezeigten Verhältniss anzuwenden, glüht man ein Gemenge von gereinigtem und rohem Weinstein (Donny und Mareska l. c.). Der Kalkgehalt des Weinstains ist förderlich, denn der beim Glühen entstehende Kalk nimmt das geschmolzene  $K_2CO_3$  auf und verhindert dadurch das Zusammenfliessen desselben. Ein Ueberschuss an C ist nicht schädlich; KCN wirkt dagegen nachtheilig. Der verkohlte Weinstein wird in haselnuussgrossen Stücken verwendet. Statt des geglühten Weinstains dient auch ein Gemenge von 12 Thln.  $K_2CO_3$  mit 5 Thln. feinem und 5 Thln. grobem, völlig trockenem Kohlenpulver. Die Reduktion wird in schmiedeeisernen Quecksilberflaschen (sorgfältig von Hg gereinigt) vorgenommen. Die Flaschen liegen horizontal im Ofen, so dass sie den Flammen möglichst grosse Berührungsfläche bieten, und werden durch einen Beschlag von Pfeifenthon (gemischt mit Schmelztiegelscherben) oder einen Ueberzug von geschmolzenem Borax vor Oxydation geschützt. Die Flasche steht durch ein kurzes, aber weites eisernes Rohr mit der Vorlage in Verbindung. Die Vorlage von Brunner ist ein kupferner, zur Hälfte mit  $H_2O$ -freiem Steinöl gefüllter Kasten, Donny und Mareska wandten mit grossem Vortheil flache, nur 6 mm hohe eiserne Kästen an, an deren inneren Wandungen sich K absetzt, während aus einer Oeffnung CO entweicht. Bei Weissglut entwickeln sich grüne K-Dämpfe, welche sich in der gut gekühlten Vorlage verdichten. Bei Rothglut zersetzt K das CO unter Abscheidung von Kohle, bei niederer T. verbindet es sich damit zu schwarzem Kohlenoxydkalium (Rhodizon- oder Krokonsubstanz, aus welcher Rhodizon- und Krokonsäure erhalten werden). In der Weissglut und bei gewöhnlicher T. wirkt K nicht auf CO ein. Um also diese Zersetzungen und namentlich die Entstehung des leicht und sehr heftig explodirenden Kohlenoxydkaliums zu verhindern, darf die T. in der Flasche nicht sinken und muss das Verbindungsrohr mindestens in Rothglut erhalten werden; ferner muss man die Abkühlung und Kondensation der K-Dämpfe in der Vorlage so schnell als möglich herbeiführen. Für letzteren Zweck eignet sich die Vorlage von Donny und Mareska besonders gut. Werden diese Vorsichtsmassregeln nicht befolgt, so treten in dem Verbindungsrohr oder in der Vorlage leicht Verstopfungen durch die schwarze Substanz ein, welche aus K,  $K_2O$ , C und Kohlenoxydkalium besteht. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes führt man von der äusseren Oeffnung der Vorlage aus einen Hohlbohrer in die Vorlage und das Verbindungsrohr. Das in der Vorlage verdichtete K wird sogleich unter Steinöl herausgemeisselt und gereinigt. Das nach dem Brunner'schen Verfahren dargestellte K enthält stets Kohle und Krokonsubstanz, weshalb es an der Luft und selbst unter Steinöl leicht explodirt. Man kann unter Steinöl die schwarze Substanz von K abspülen und das Metall unter Steinöl ausschmelzen. Hierbei soll nach Pleischl (Zeitschr. Phys. v. W. 3, 326; Gmelin-Kraut, II, 7) C-freies K erhalten werden. Vorzuziehen ist die Reinigung durch Dest. aus einer Quecksilberflasche, von der ein Verbindungsrohr (Flintenlauf) von 27 cm Länge nach einer kupfernen, mit Steinöl gefüllten Vorlage führt (Donny und Mareska l. c., siehe auch Graham-Otto, [3] 1884, 61). Die Ausbeute an K beträgt nach Donny und



Mareska von 800 bis 900 g verkohlten Weinstein 200 bis 250 g, im Minimum 150 g; Pleischl (l. c.) erhielt fast die Hälfte des im Weinstein enthaltenen K, Kühnemann (Dissert. Leipzig 1863; Ch. C. 1864. 91) nur 8 bis 12% vom angewandten KOH. — Thompson und White (B. 21. 459c) schmelzen  $K_2CO_3$  oder KOH mit den reduzierenden Materialien (Theer, Glykose, Kohlenwasserstoffen) in eisernen Tiegeln zusammen und erh. die erkaltete Schmelze in flachen Eisenblechkästen mit Ausflusstelle zur Reduktion. Das K fließt in einen Sammelkasten ab, in dem eine Atmosphäre von Paraffindampf beständig unterhalten wird. Castner (Ch. N. 54. 218; Ch. C. 1886. 941; B. 20. 751c) reduziert KOH und  $K_2CO_3$  mit Eisenkarbür  $FeC_2$  (durch Verkokung eines Gemenges von Eisenpulver und Theer erzeugt) in gusseisernen Tiegeln bei ziemlich niedriger T. nach:  $3KOH + FeC_2 = 3K + Fe + CO + CO_2 + 3H$ . Weniger Abweichungen von der Brunner und Wöhler'schen Methode bieten die Verfahren von Thowsless (B. 21. 864c) und Netto (B. 21. 864c; 24. 130c). Hornung und Kasemeyer (B. 22. 277c) stellen K elektrolytisch nach dem Davy'schen Verfahren her, benutzen aber statt der Platinapparate einen die Anode bildenden Kohlentiegel. Castner (Ber. 25. 179c) zerlegt KOH elektrolytisch; er schmilzt es in einem eisernen, mit Elektroden versehenen Behälter, erhält die T. konstant auf etwa  $20^\circ$  über dem Schmelzpunkt des KOH und nimmt das ausgeschiedene K in einem offenen cylindrischen Behälter in der Schmelze auf.

Darstellung im Kleinen: Elektrolyse von KCN mit einer Batterie von zwei bis vier Bunsen'schen Zellen, die aus Gaskohle bestehen müssen, da Pt in Kaliumplatinocyanid verwandelt wird (Linne-mann, J. pr. 73. 415). Man zersetzt auch ein Gemisch von 2 Mol. KCl und 1 Mol.  $CaCl_2$ , welches leichter schmilzt als KCl allein, durch eine Batterie mit Kohlenzellen und erhält auf diese Weise fast chemisch-reines K (Matthiessen, Graham-Otto, 64). Cl. Winkler, (B. 23. 44) erh. 1 Mol.  $K_2CO_3$  und 3 At. Mg in einem einseitig geschlossenen Glasrohr; bei dunkler Rothglut belegt sich die Rohrwandung, soweit das Gemenge reicht, mit glänzendem K-Spiegel. Leichter erfolgt die Reduktion in einem horizontal liegenden Verbrennungsrohr im H-Strom. Der Rückstand besteht aus MgO und C. H lässt sich nicht durch Leuchtgas ersetzen, weil der CO-Gehalt desselben Bildung von Kohlenoxydkalium veranlasst. Auch bei Anwendung von H, namentlich beim langsamen Erhitzen des Gemenges und bei Mangel an Mg kann CO auftreten. Bei mässigem Erhitzen von 1 Mol.  $K_2CO_3$  mit 2 At. Mg verläuft die Reaktion nach:  $K_2CO_3 + 2Mg = CO + 2K + 2MgO$  und es setzt sich im kühlen Theil des Rohres grauer Staub von Kohlenoxydkalium ab, während im Rückstand nur MgO bleibt (daraus folgt, dass dem Kohlenoxydkalium die Formel  $K_2CO$  zukommt). Plötzliches und starkes Erhitzen verhindert die Bildung von Kohlenoxydkalium. Sehr leicht erfolgt die Reduktion von KOH durch Mg nach:  $KOH + Mg = MgO + K + H$ . Die Reaktion geht bei niedriger T. sehr heftig vor sich. Ein Gemenge von 58 Thln. KOH, 24 Thln. Mg und 56 Thln. MgO zersetzt sich in einer gläsernen (besser eisernen) Röhre erh., ruhig, der entstehende H treibt die K-Dämpfe schnell vorwärts, als Rückstand verbleibt MgO mit sehr wenig Alkali. Beketow (Journ. d.

russ. phys.-chem. Gesellsch. Protok. 1888. 363 bis 365; B. 21. 427c) stellt K durch Erhitzen von KOH mit Al dar; hierbei bleibt die Hälfte des K als Aluminat im Rückstande.

Eigenschaften. Stark glänzend, silberweiss mit einem Stich ins Bläuliche, läuft an der Luft sofort an, indem sich eine Oxydhaut bildet. Lässt in dünner Schicht das Licht mit blauvioletter Farbe durch (Dudley, Am. Chem. 14. 185; Ch. C. 1892. [2] 23). Bei gewöhnlicher T. weich und knetbar wie Wachs, wird bei 0° brüchig, bei 25° halbfüssig, bei 58° flüssig und vom Aussehen des Hg (Davy). S. nach Bunsen 62,5° (A. 125. 368), nach Quincke 58° (P. A. 135. 642), nach Hagen 62,1° (Verh. d. phys. Gesellsch. z. Berlin 1882. 13; Ch. C. 1883. 129); latente Schmelzwärme 0,61 (Joannis, A. ch. [6] 12. 382). Ausdehnung ist zwischen 0° und 50° nahezu der T. proportional, mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient 0,000084, oberhalb 50° steigt die Ausdehnungskurve rapid, im Moment des Schmelzens tritt eine Volumvermehrung von etwa 2,6% ein. Das geschmolzene K dehnt sich genau proportional der T., aber stärker als unterhalb des S. aus, Ausdehnungskoeffizient 0,00029. Kapillarkonstante 14,17 mg (Hagen l. c.). Beim Erstarren kryst. K leicht, Long (Chem. Soc. Q. J. 13. 122) erhielt beim Schmelzen unter Leuchtgas, theilweisem Erstarrenlassen und Abgiessen stumpfe Octaëder des tetragonalen Systems von grünlichem oder grünlichblauem Schiller. Durch Sublimation wird es in Würfeln erhalten (Pleischl, Zeitschr. Phys. u. W. 3. 1). Härter als Na, wird durch Li, Pb, Ca, Sr geritzt. Der Strich auf Papier ist weisslichgrau und verschwindet rascher als der von Na (Bunsen und Matthiessen, Ann. Pharm. 94. 107). Verdampft bei schwacher Rothglühhitze: 667° nach Perman (Soc. 55. 327), 719 bis 731° nach Carnelley und Williams (B. 12. 1360a), in grünen Dämpfen (Davy); der glühende Dampf ist violett (Dudley l. c.). Sehr schön ist die Farbe des Dampfes, wenn man K im H-Strom verdampft; der Dampf ertheilt der H-Flamme intensiv violette Färbung (Kämmerer, B. 7. 170). Er greift Glasröhren schnell an und macht sie undurchsichtig (Rieth, B. 4. 807). D. ist nicht sicher bestimmt, da das K Gefässe aus jedem Stoff (Glas, Schmiedeeisen, Ag, Pt, Cu) in der Glühhitze zerstört (V. Meyer, B. 13. 391; Mitscherlich (A. 12. 173; Rieth, B. 4. 807; Dewar, Ch. N. 27. 121; 40. 293). Nach Versuchen von Dewar und Dittmar (Ch. N. 27. 121) und Dittmar und Scott (Proc. R. Soc. 1879. 179) ist D., bezogen auf  $H = 1$ , bei 1040° etwa 45, spätere Versuche von Dewar und Scott (Ch. N. 40. 293) ergaben nur einen halb so grossen Werth. Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks von K, in Hg gelöst, ist (nach Raoult's Gesetz) das Mf. 28,57 berechnet worden (Ramsay, Ch. N. 59. 174; Ch. C. 1889. I. 665). Ueber die Gefrierpunktserniedrigung von geschmolzenem Na durch K (1 At. K auf 100 At. Na) siehe Heycock und Neville, Ch. C. 1889. II. 1072; Soc. 55. 666). SG. nach Gay-Lussac und Thénard 0,86507, nach Baumhauer (B. 6. 655) bei 13° 0,8750, bei 18° 0,8766. Spez. Wärme des flüss. K 0,25. Latente Schmelzwärme 614 cal. Sehr guter Leiter der Wärme (Davy), elektrisches Leitungsvermögen geringer als das von Na, Mg, Ca, Cd, nach Matthiessen (P. A. 103. 428) bei 20° 19,00, nach Lamy (A. ch. [3] 51.



305) 17 bis 18. Das Flammenspectrum ist kontinuierlich und sehr ausgedehnt, mit der grössten Helligkeit im Blau. Charakteristisch sind zwei Linien:  $K_\alpha$  im äussersten Roth und  $K_\beta$  im Violett. Ausser diesen sind noch eine schwache, mit B zusammenfallende Linie im Roth und einzelne Linien im Grün vorhanden. Im Spectrum des elektrischen Funkens zwischen KOH-Elektroden sieht man nach Huggins 15 Linien: in diesem Spectrum ist nicht  $K_\alpha$  die hellste Linie, sondern eine vierfache, in der Nähe der Sonnenlinie D liegende, dieser folgt in der Intensität eine dreifache in der Nähe von E, eine doppelte bei B (Graham-Otto, S. 67). Der K-Dampf gibt nach Roscoë und Schuster (Proc. R. Soc. 22. 362) ein Absorptionsspectrum mit einer Bandengruppe im Roth und zwei Gruppen zu beiden Seiten der D-Linie (Graham-Otto, S. 67).

K ist nach Cs und Rb das elektropositivste Metall. Bleibt in trockener und reiner Luft unverändert, in gewöhnlicher überzieht es sich schnell mit einer Schicht von KOH und  $K_2CO_3$ . In dünnen Scheiben oxydirt es sich rasch, entzündet sich dabei oft und verbrennt mit violetter Flamme. Die Affinität zu O ist für nicht zu hohe T. beim K grösser als bei jedem anderen Element (ausser Cs und Rb). K zersetzt  $H_2O$  unter Entbindung von H, der sich mit K zugleich entzündet und mit violetter Flamme verbrennt, es hinterbleibt eine Kugel von geschmolzenem K, an der die Leidenfrost'sche Erscheinung zu beobachten. Ebenso werden  $N_2O$ , NO,  $CO_2$ , CO bei Rothglühhitze zersetzt (bei Weissglut umgekehrt  $K_2O$  durch C). Reines, blankes K, in Cl erh., bedeckt sich mit einer dunkelrothen Schicht, entzündet sich aber erst bei höherer T. (über dem S.). Unreines K entzündet sich in Cl sofort (Cowper, Ch. N. 47. 70). Von flüss. Cl wird K nicht angegriffen (Gautier und Charpy, C. r. 113. 597; Ch. C. 1892. [1] 145). Säuren wirken sehr heftig auf K ein, auf konz.  $HNO_3$  geworfen, erzeugt es Explosion.

Atomgewicht. Ueber frühere Bestimmungen von Berzelius, Marignac etc. s. L. Meyer und Seubert, Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. Am zuverlässigsten sind die Bestimmungen von Stas (Rech. 1860; Nouv. Rech. 1865; Stas-Aronheim, Untersuchg. 1867): 1. Ermittlung der Gewichtsmenge von KCl, welche beim Erhitzen von  $KClO_3$  hinterbleibt; 2. Bestimmung der Gewichtsmenge von AgCl, welche aus einer bestimmten Gewichtsmenge von KCl durch  $AgNO_3$  gefällt wird; 3. ebenso für KBr. AG. nach Meyer und Seubert (l. c.) 39,03. K ist in allen seinen Verbindungen einwerthig.

Charakteristik und Erkennung der K-Verbindungen. Farblos, ausgenommen die Salze gefärbter Säuren. Fast alle in  $H_2O$  lösl., die meisten llösl. In absolutem Alk. nur wenige (z. B. KBr, KJ) etwas lösl. Beim Uebergang der Salze in den Ionenzustand (in Lsg.) werden für 1 At. K 61000 cal. entwickelt (Ostwald, Z. phys. Ch. 11. 501; Ch. C. 1893. [2] 7). Die geringe Löslichkeit mancher K-Verbindungen in  $H_2O$  (oder Alk.) dient zur Erkennung oder Abscheidung der K-Verbindungen in der Analyse. Von diesen sind bemerkenswerth: Kaliumplatinichlorid  $K_2PtCl_6$ , in  $H_2O$  sehr wlösl., nicht lösl. in Alk.; Kaliumperchlorat  $KClO_4$ , lösl. in 65 Thln.  $H_2O$  (Serullas), fast unlösl. in absolutem Alk.; Kaliumsiliciumfluorid  $K_2SiF_6$ ; Kaliumborfluorid  $KBFl_4$ ,

in 223 Thln.  $H_2O$  lösl. bei gewöhnlicher T. (Stolba, Ch. C. 1875. 395); Kaliumwismuththiosulfat  $K_3Bi(S_2O_3)_3$  (Carnot, C. r. 83. 338, 390; Ch. C. 1876. 658); Kaliumkobaltnitrit  $K_3Co_3(NO_2)_{12} + 3H_2O$  (Fischer, P. A. 74. 124; Curtmann, B. 14. 1951); Kaliumphosphormolybdat  $2K_3PO_4 + 22MoO_3 + 12H_2O$  (Debray, Bl. [2] 5. 404; J. 1866. 794); Kaliumbitartrat  $KHC_4H_4O_6$ ; Kalumpikrat  $KC_6H_5O(NO_2)_3$ . Meist noch bei hohen Tn. beständig; die sauren Salze geben dann  $H_2O$  ab. Ertheilen der nichtleuchtenden Flamme violette Färbung, die bei Anwesenheit von Na durch dessen gelbe Farbe verdeckt ist. Beim Betrachten der Flamme durch eine Indigolsg., Kobaltglas, Lsgn. von Kaliumpermanganat oder Anilinblau erscheint nur die K-Färbung (Violett oder Violettroth), die gelben Na-Strahlen werden absorbiert (Cartmell, Phil. Mag. [4] 16. 328; J. 1858. 601; Cornwall, B. H. Z. 31. 429; Ch. C. 1873. 7). Spectralanalytisch leicht nachweisbar (s. S. 6).

Verwendung. Wurde früher zur Abscheidung mancher Metalle und Metalloide (Al, Mg, Si, B etc.) aus ihren Halogen- und O-Verbindungen benutzt, auch zur Analyse N-haltiger Gase, wie  $N_2O$ ; wird gegenwärtig durch das bedeutend billigere und gleich wirkende Na ersetzt.

## Kalium und Wasserstoff.

Kaliumhydrogenid  $K_4H_2$ . Gay-Lussac und Thénard beobachteten, dass K, in H erh., von diesem Gase 0,25 der Menge absorbiert, welche es mit  $H_2O$  entwickeln würde. Es entsteht ein graues Pulver, das unterhalb Glühhitze unschmelzbar, beim Glühen in K und H zerfällt und durch Hg in H und Kaliumamalgam zerlegt wird. Entzündet sich an der Luft und auf  $H_2O$ , entwickelt mit ihm 0,25mal mehr H als das in ihm enthaltene K. Jacquelin bestätigte die Existenz dieser Verbindung (A. ch. 74. 203) und benutzte sie, um H von Methan und Aethylen zu scheiden. Nach Troost und Hautefeuille (C. r. 78. 807; A. ch. [5] 2. 273) wird H bei  $200^\circ$  sehr langsam, rascher zwischen  $300^\circ$  und  $400^\circ$  von K absorbiert; es werden 126 Vol. H aufgenommen, ein Verhältniss, das der Formel  $K_4H_2$  entspricht. Die Verbindung ist sehr spröde, auf dem Bruch krystallinisch, glänzend, dem Silberamalgam ähnlich, verändert sich beim Schmelzen im Vakuum nicht, aber wird oberhalb  $200^\circ$  im Vakuum dissociirt. Die Dissociationstension des entwickelten H ist bei den Tn.:

330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430°
45	58	72	98	122	200	363	548	736	916	1100 mm

Absorbiert nach T. und Druck wechselnde Mengen H. An der Luft selbstentzündlich (Troost und Hautefeuille l. c.). Bildungswärme (bei Aufnahme von 1 kg H) 9300 cal. (nach Berechnung) bei  $330^\circ$ . Die bei der Vereinigung von K und H frei werdende Wärme nimmt zuerst mit der T. zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann ab (Moutier, C. r. 79. 1242; Ch. C. 1875. 140).

Leitet man H über erhitztes K, so wird er in der Luft selbstentzündlich, setzt aber in der Kälte das K ab und verliert die Selbstent-

zündlichkeit (Gmelin-Kraut II. 1. 18). Ein Gas von denselben Eigenschaften entsteht bei der Bereitung des K aus Fe und KOH (Sementini, Gmelin-Kraut II, 1. 18).

### Kalium und Sauerstoff.

K bildet mit O das Kaliumoxyd  $K_2O$  und Kaliumsuperoxyd  $K_2O_4$ , auch wird ein Suboxyd  $K_4O$  angegeben, dessen Existenz nicht ganz zweifellos ist, sowie  $K_2O_5$ ,  $K_6O_4$ ,  $K_4O_3$ ,  $K_2O_2$ .

### Kaliumsuboxyd.

#### Kaliumquadrantoxyd.

$K_4O$  (?), vielleicht ein Gemenge von  $K_2O$  und K (Lupton, Ch. N. 34. 203; Soc. 1876. [2] 565).

Dünne Scheiben von K, einer geringen Menge Luft ausgesetzt, verwandeln sich oberflächlich in eine bläulichgraue Masse. Erh. man K im H-Strom und verdrängt dann H durch Luft, so verwandelt sich der die Rohrwandungen bekleidende K-Spiegel in das intensiv blau gefärbte Quadrantoxyd; beim Zulassen einer grösseren Luftmenge entfärbt sich dies unter Oxydation zu  $K_2O$  (Kämmerer, B. 7. 170). Wird auch beim Erhitzen eines Gemenges von  $K_2O$  oder  $K_2O_4$  mit K erhalten. Bläulichgraue oder blaue, nicht metallglänzende, spröde Masse, spez. schwerer als K. Leicht schmelzbar, wird beim Glühen unter Luftabschluss in K und  $K_2O$  zerlegt, verbrennt an der Luft schon bei 20 bis 25° zu  $K_2O_4$  und wird durch  $H_2O$  ohne Feuererscheinung in KOH verwandelt (Davy, Gay-Lussac und Thénard).

### Kaliumoxyd.

#### Kali.

$K_2O$ ; MG. 94,02; 100 Thle. enthalten 83,025 K, 16,975 O.

Bildung und Darstellung. Entsteht beim Verbrennen von K an der Luft neben  $K_2O_4$  (über die Erscheinungen bei der Oxydation des K s. Gmelin-Kraut II. 1. 8; Müller, J. pr. 67. 1272; Vogel, N. Rep. Pharm. 22. 349; Ch. C. 1873. 418; Serullas, J. phys. 91. 170; 93. 120; A. ch. 34. 192); beim starken Erhitzen von  $K_2O_4$ . 2 At. K mit 1 Mol.  $H_2O$  oder 1 At. K mit 1 Mol. KOH zusammen erh., geben  $K_2O$  (Davy). Nach Kühnemann (Dissert. Leipzig 1863; Ch. C. 1863. 491) und Deville wird nach der ersten Methode nur dann reines  $K_2O$  erhalten, wenn man die nothwendige Menge  $CO_2$ -freier Luft über bis zum Schmelzen erhitztes K leitet. Das K breitet sich dann zu einer dünnen Schicht aus und verbrennt mit weissem Rauch



zu grauweissem  $K_2O$  (Kühnemann l. c.). Beketoff (Ch. C. 1881. 643) erhielt reines  $K_2O$  durch Erhitzen eines Gemenges von  $K_2O_4$  mit metallischem K und Ag in einem Ag-Tiegel. Dabei entsteht neben  $K_2O$  ein Ag-haltiges Oxyd, wahrscheinlich  $KAgO$  (das Produkt löste sich in  $H_2O$  unter starker Erhitzung ohne jede Gasausscheidung und wurde durch H leicht zu K reduziert).

Eigenschaften. Grau, nicht metallglänzend, fest und spröde, von muscheligen Bruch. Härter und wohl auch spezifisch schwerer als KOH. Geruchlos, schmeckt sehr ätzend. Schmilzt etwas über Rothglut, verdampft nur in sehr hohen Tn. SG. etwa 2,656 (Karsten). Bildungswärme von  $K_2O$  97100 cal., Lösungswärme 67400 cal. (Beketoff, Ch. C. 1881. 643). Nach J. Thomsen (Thermochem. Unters. 3. 234) ist die Bildungswärme von  $K_2O$  in verd.  $H_2O$ -Lsg. 164560 cal. Reaktionswärme bei Reduktion von  $K_2O$  durch H + 720 cal. (Beketoff l. c.). Wird mit  $H_2O$  unter starker Erhitzung, oft unter Feuererscheinung in KOH übergeführt:  $K_2O + H_2O = 2KOH$ .  $K_2O$  wird zersetzt durch Elektrolyse, durch C in der Weissglut; in der Rothglühhitze durch Cl in KCl und O übergeführt, durch S in  $K_2S$  und  $K_2SO_4$ , durch P in Phosphorkalium und Phosphat.

Oxyde ähnlicher Zusammensetzung:  $K_3O_5$ ,  $K_4O_4$ ,  $K_4O_3$  hat Lup-ton (Ch. N. 34. 203; Ch. C. 1877. 18) durch Leiten von Luft, in einigen Fällen auch von  $N_2O$  über mässig erhitzen K nacheinander erhalten. Sie werden auch als Doppelverbindungen (oder Gemenge) des Superoxyds  $K_2O_2$  (s. dieses) mit verschiedenen Moln.  $K_2O$  angesehen.

### Kaliumhydroxyd.

Kalihydrat, Kaliumhydrat, Aetzkali, Aetzstein,  
Lapis causticus.

KOH; MG. 55,99; 100 Thle. enthalten 69,71 K, 28,505 O,  
1,785 H.

Geschichtliches. Aetzkali wurde nach der Entdeckung des K als Oxyd betrachtet, bis Darcet (Kühnemann, Ch. C. 1863. 491; A. ch. 68. 175) zeigte, dass es noch einen anderen Bestandtheil enthalte; Berthollet erkannte diesen als  $H_2O$ , und Gay-Lussac und Thénard, sowie Davy bestimmten genau den  $H_2O$ -Gehalt des Aetzkalis (und Aetznatrons). Beide Verbindungen wurden nunmehr als Hydrate angesehen, wofür später die Auffassung als Hydroxyd eintrat.

Bildung. Durch Zersetzung von  $H_2O$  durch K (über die hiermit verbundenen Erscheinungen s. Gmelin-Kraut II. 1. 8 und 9; ferner oben S. 6). Durch Vereinigung von  $K_2O$  mit  $H_2O$ . Der Vorgang findet unter sehr bedeutender Erhitzung (bis zum Schmelzen des erzeugten festen Kalihydrats) statt (Berzelius). Beim Einwirken starker Basen (Erdalkalien, Bleioxyd) auf solche K-Salze, deren Säurereste mit den Metallen jener Basen schwer lösliche Salze geben (Karbonat, Sulfat, Chlorid). Beim starken Erhitzen des Kaliumnitrats und



-nitrits, besonders beim Zusammenschmelzen mit gewissen Metallen (Cu, Fe).

**Darstellung.** Kochen einer Lsg. von 1 Thl.  $K_2CO_3$  in 12 Thln.  $H_2O$  mit Aetzkalk in einer Eisen- oder Silberschale, bis alles  $K_2CO_3$  in KOH verwandelt ist:  $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3$ . Die Lauge wird von dem Bodensatz (aus dem zuweilen noch eine schwächere Lauge gewonnen wird) klar abgezogen und im Eisentiegel bis zum SG. 1,16, sodann in einem Silbertiegel eingedampft, bis das zurückbleibende ölige KOH in Nebeln zu verdampfen beginnt, endlich der Rückstand auf ein Blech (Kali causticum fusum) oder in Formen gegossen oder auch im Tiegel unter Umrühren erstarren gelassen; in letzterem Falle erhält man es als grobkörniges Pulver. Ist die Lsg. von  $K_2CO_3$  zu konz., so erfolgt die Umsetzung zwischen  $K_2CO_3$  und  $Ca(OH)_2$  nicht (konz. KOH-Lsg. zerlegt  $CaCO_3$ , Liebig, P. A. 24. 365; Watson, Phil. Mag. 73. 314; Mitscherlich, Lehrb.; Graham-Otto III. 1884. 72; Gmelin-Kraut II. 1. 10 bis 11). Im Grossbetriebe führt man oft den Schmelzprozess bei Leblanc's Verfahren zur Pottasche-Darstellung (s. d.) so weit fort, bis alles  $CO_2$  entwichen, und laugt mit  $H_2O$  aus; nach E. Meyer (B. 12. 859) wird durch Eindampfen, Abkühlen und Wiedererhitzen  $K_2CO_3$  aus der gelösten Schmelze abgeschieden; beim Erkalten der karbonatfreien Lauge kryst. das Hydrat  $KOH + H_2O$  in grossen Blättern. Die Cl- und S-Verbindungen bleiben in der Mutterlauge zurück. Die Entfernung der letzteren gelingt durch metallisches Zn oder eine Lsg. von Zinkoxyd in kautischem Alkali (Parnell, Ch. C. 1880. 96). — Löwig (Ch. C. 1877. 31) erh. eine Lsg. von Thonerdekali mit Kalkbrei, dabei entsteht eine Lsg. von KOH, und eine Verbindung von 3 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Thonerde, die sich ausscheidet. — Nach Juroi (B. 9. 201; Ch. C. 1876. 272) wird  $K_2CO_3$  durch überhitzten Wasserdampf zersetzt. — Nach Löwig (B. 16. 843), Mond und Hewitt (Ch. C. 1888. 701), Ellershausen (Ch. C. 1891. [1] 1047 und [2] 399), erh. man Eisenoxyd (Rotheisenstein oder Eisenglanz) mit  $K_2CO_3$  auf heftige Rothglut. Das gebildete Kaliumferrat zerfällt beim Lösen in  $H_2O$  in KOH und  $Fe_2(OH)_6$ . Ellershausen (l. c.) zersetzt das Ferrat durch eine Lsg. von  $K_2S$ , wobei KOH und eine unlösliche Verbindung von  $K_2S$  mit Schwefeleisen (Doppelsulfuret) entsteht. — Schulze glüht  $KNO_3$  mit reinem  $Fe_2O_3$  (aus oxalsaurem Eisenoxydul) im H-Strom (Ch. C. 1861. 5; Gmelin-Kraut II. 1. 11). — Durch Eintragen von gepulvertem  $K_2SO_4$  in heisses konz. Barytwasser und Abdampfen erhält man eine barythaltige Kalilauge, aus der beim Stehen an der Luft durch  $CO_2$  der Baryt gefällt wird (Schuster, J. pr. 26. 117). Aehnliche Verfahren werden im Grossen benutzt (Hunter, London. Journ. of arts 1866. 222; Techn. J. B. 1866. 219; Espenseid, Ch. C. 1891. [1] 816; Patentbl. 12. 187): Eine ges. Lsg. von  $K_2SO_4$  wird mit Kalk (Hälfte der äquivalenten Menge) ohne Erwärmen (oder unter hohem Druck) verrührt, der ausgeschiedene Gips abfiltrirt und eingedampft, wobei das noch gelöste  $K_2SO_4$  auskryst. — Würtz (Chem. Gaz. 1852. 203; J. 1852. 357) reduzirt  $K_2SO_4$  mit Leuchtgas zu  $K_2S$  und verwandelt dieses durch ein schweres Metall-oxyd in  $K_2O$ ; Lalande (Ch. C. 1888. 200) benutzt hierzu ZnO. — KCl gibt mit PbO KOH und  $Pb(OH)Cl$  (Scheele); auf diese Reaktion

gründen sich ebenfalls technische Darstellungsweisen: Lake (B. 3. 41), Soc. industr. Lorraine (B. 16. 2535), bei letzterer wird das Alkali durch Alk. ausgezogen und dieser abdest.

Nach diesen Methoden dargestellte Kalilauge ist durch  $K_2CO_3$ , KCl,  $K_2SO_4$ ,  $K_2HPO_4$ , durch  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , NaOH und schwere Metalloxyde verunreinigt. Die Abscheidung der Kalisalze gründet sich auf die Löslichkeit von KOH in Alk. (Berthollet, Cr. A. 1786. [2] 211); die schweren Metalloxyde entfernt man durch Behandeln der heissen Lsg. mit KSH (Stas, Atomg. und Prop. 33). Gewöhnlich enthält die so gereinigte Kalilauge noch etwas KCl und Spuren von  $K_2CO_3$  und Acetat (Gmelin-Kraut II. 1. 11, 12; Graham-Otto III. 1884. 97). — Die Zerlegung von  $KNO_3$  durch Metalle eignet sich besonders zur Darstellung von KOH im Kleinen. Nach Wöhler (Ann. Pharm. 87. 373; J. 1853. 336) glüht man 1 Thl.  $KNO_3$  mit 2 bis 3 Thln. zerschnittenem Cu-Blech im eisernen oder kupfernen Tiegel, laugt nach dem Erkalten mit  $H_2O$  aus und zieht die Kalilauge vom CuO ab (s. a. Geuther, Ann. Pharm. 97. 223). Zuweilen enthält nach dieser Methode dargestelltes KOH noch etwas  $KNO_3$  oder  $KNO_2$  (Graf, Pharm. Viertelj. 4. 65; Riegel, N. J. Ph. 3. 261), nach Pollacci (B. 5. 1054) mitunter Cu. Letzterer ersetzt Cu auch durch Fe.

Eigenschaften.  $H_2O$ -freies KOH ist weiss, hart und spröde, oft von faserigem oder strahligem Gefüge, schmilzt noch unter Rothglut zu farblosem Oel, verflüchtigt sich bei Rothglut als weisser Dampf und zerfällt in Weissglut in K, H und O (Deville, C. r. 45. 557). Anwendung dieser Eigenschaft zur Darstellung von K s. Gmelin-Kraut (II. 1. 12). SG. 2.1 (Dalton), 2.044 (Filhol). An der Luft zerflüsslich, in  $H_2O$  unter starker Erhitzung lösl. 100 Thle. KOH nehmen bei 16 bis 20° über  $H_2O$  56 Thle.  $H_2O$  auf (Mulder, Scheik. Verh. 3. D., 3. St. 1864. 273). 1 Thl. KOH wird von 0.5 Thln.  $H_2O$  (Lowitz), von 0.45 Thln. (Bineau, C. r. 41. 509) gelöst. Die Lsg., Kalilauge, ist bei grösserer Konzentration öllartig, schmeckt sehr ätzend, verseift Fette und zerstört leicht organische Körper. Färbt durch Säuren geröthete Lackmustinktur blau, Fernambuktinktur roth, blaue und rothe Pflanzenfarbstoffe (Veilchenaufguss etc.) grün, Curcuma braunroth (Hartwig, J. pr. 22. 49). Die Lsg. erw. sich beim Verdünnen mit  $H_2O$  unter Kontraktion: 1 Vol. Kalilauge von 22° Bé. verdichtet sich mit 1 Vol.  $H_2O$  um 4,5% vom Vol. des  $H_2O$  (Payen, A. ch. 50. 305). Die Abhängigkeit des Volums von der T. lässt sich für eine Kalilauge vom SG. 1.2738 bei 0° durch die Gleichung:  $V=1+0.0004150t+0.000000577t^2$  ausdrücken (zwischen 13° und 100°) Frankenheim (J. 1847 und 48. 69). SG. der Kalilauge bei verschiedener Kontraktion und bei 15° zeigt die Tabelle auf S. 12 (Dalton, Graham-Otto III. 1884. 77; Tünnermann, H. Schiff, Ann. Pharm. 107. 300; Gerlach, Anal. Zeitschr. 8. 279).



Prozent- gehalt der Lsg.	K <sub>2</sub> O	KOH	Prozent- gehalt der Lsg.	K <sub>2</sub> O	KOH	Prozent- gehalt der Lsg.	K <sub>2</sub> O	KOH
1	1,010	1,009	22	1,242	1,198	43	1,564(?)	1,450
2	1,020	1,017	23	1,256	1,209	44	1,570	1,462
3	1,030	1,025	24	1,270	1,220	45	1,584	1,472
4	1,039	1,033	25	1,285	1,230	46	1,600	1,488
5	1,048	1,041	26	1,300	1,241	47	1,615	1,499
6	1,058	1,049	27	1,312	1,252	48	1,630	1,511
7	1,068	1,058	28	1,326	1,264	49	1,645	1,527
8	1,078	1,065	29	1,340	1,278	50	1,660	1,539
9	1,089	1,074	30	1,355	1,288	51	1,676	1,552
10	1,099	1,083	31	1,370	1,300	52	1,690	1,565
11	1,110	1,092	32	1,385	1,311	53	1,705	1,578
12	1,121	1,110(?)	33	1,403	1,324	54	1,720	1,590
13	1,132	1,111	34	1,418	1,336	55	1,733	1,604
14	1,143	1,119	35	1,431	1,349	56	1,746	1,618
15	1,154	1,128	36	1,455	1,361	57	1,762	1,630
16	1,166	1,137	37	1,460	1,374	58	1,780	1,641
17	1,178	1,145	38	1,475	1,387	59	1,795	1,655
18	1,190	1,155	39	1,490	1,400	60	1,810	1,667
19	1,202	1,166	40	1,504	1,411	65	—	1,729
20	1,215	1,177	41	1,522	1,425	70	—	1,790
21	1,230	1,188	42	1,539	1,438			

Nach Bestimmungen von Pickering (Phil. Mag. [5] 37; Ch. C. 1894. [1] 853) ist das SG. der Lsgn. bei 15° und den Prozentgehalten:

Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.
0	0,99918	18	1,16875	36	1,35485
1	1,00834	19	1,17855	37	1,36586
2	1,01752	20	1,18839	38	1,37686
3	1,02671	21	1,19837	39	1,38793
4	1,03593	22	1,20834	40	1,39906
5	1,04517	23	1,21838	41	1,41025
6	1,05443	24	1,22849	42	1,42150
7	1,06371	25	1,23866	43	1,43289
8	1,07302	26	1,24888	44	1,44429
9	1,08240	27	1,25918	45	1,45577
10	1,09183	28	1,26954	46	1,46733
11	1,10127	29	1,27997	47	1,47896
12	1,11076	30	1,29046	48	1,49067
13	1,12031	31	1,30102	49	1,50245
14	1,12991	32	1,31166	50	1,51430
15	1,13995	33	1,32236	51	1,52622
16	1,14925	34	1,33313	52	1,53822
17	1,15898	35	1,34396		

Für Lsgn. geringerer Konzentration, bis zum Prozentgehalt 5 gilt folgende Beziehung zwischen dem SG. der Lsg. und dem des reinen H<sub>2</sub>O bei gleicher T.:  $D_t = d_t + 0,0093717p$ , wo  $D_t$  = SG. der Lsg.,  $d_t$  = SG. des reinen H<sub>2</sub>O bei der T.  $t$ ,  $p$  = Prozentgehalt an H<sub>2</sub>O-



freiem KOH (Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada, Ch. N. 62. 223, 232; Ch. C. 1890. II. 939).

In Alk. ist KOH ebenfalls lösl.; die Lsg. färbt sich allmählich braun.  $\text{H}_2\text{O}$ -freier Ae. nimmt, mit trockenem Alkali geschüttelt, alkalische Reaktion an (Skey Ch. N. 36. 48; Ch. C. 1877. 594).

$\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Erkaltenlassen einer konz. Kalilauge (Lowitz, Cr. A. 1796. 1, 306) oder beim raschen Abkühlen der heiss ges. Lsg. (Schöne, P. A. 131. 147; J. 1867. 186). Wasserhelle, sehr spitze Rhomboëder oder anscheinend rhombische Octaëder (selten ausgebildet) (Walter, P. A. 39. 192). S.  $35,5^\circ$  (Pickering). SG. 1,987 (Gerlach, Chem. Ind. 9. 241; Ch. C. 1886. 786). Verwittert im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer undurchsichtigen Masse, wobei annähernd 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  fortgeht. — Aus alkalischen Lsgn. von KOH verschiedener Konzentration stellte Göttig (J. pr. 143. 560; B. 20. 1049) mehrere Hydrate dar, annähernd von der Zusammensetzung:

$2\text{KOH} + 9\text{H}_2\text{O}$ , bei gewöhnlicher T. in grossen, säulenförmigen Krystallen abgeschieden,

$2\text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O}$ , beim Eindampfen einer mässig konz. Lsg. in feinen, filzigen Krystallnadeln erhalten,

$\text{KOH} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bei fortgesetztem Eindampfen der mässig konz. Lsg. entstehend. Schmelzen unterhalb  $40^\circ$  resp.  $50^\circ$  und bei  $100^\circ$ . Die beiden ersten Hydrate verlieren über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 resp.  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und zeigen beim Auflösen in  $\text{H}_2\text{O}$  rotirende Bewegungen.  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ , S.  $143^\circ$ , und  $\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$ , S.  $-32,7^\circ$ , werden von Pickering (Ch. N. 67. 249; Soc. 63. 890) angegeben. Hydrate von zweifelhafter Zusammensetzung wurden von Maumené (C. r. 99. 631; Ch. C. 1884. 916) und Belohoubek (Ch. C. 1882. 750) durch Verdunstenlassen von wässrigen oder alkoholischen Lsgn., oder auch durch Schmelzen und Erstarrenlassen von KOH dargestellt (so von Letzterem 20 kryst. Verbindungen, angeblich von der allgemeinen Formel:  $\text{KOH} + m\text{H}_2\text{O}$ ).

Kalilauge nimmt, wenn nicht zu konz., beträchtliche Mengen  $\text{NH}_3$  auf. Lsgn. mit mehr als 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol. KOH absorbieren geringere Mengen  $\text{NH}_3$ , als das gleiche Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen würde; die Minderaufnahme ist dem Gehalt an KOH proportional (Raoult, C. r. 77. 1078; A. ch. [5] 1. 262). Ueber die Lösungswärme bei der Aufnahme von  $\text{NH}_3$  s. Raoult (l. c.).

Die Sied. von Kalilauge bei verschiedenem Prozentgehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  zeigt folgende Tabelle (Dalton, Syst. 2. 293):

Proz. $\text{K}_2\text{O}$	39,9	36,8	34,4	32,4	29,4	26,3	23,4	19,5	16,2	13,0	9,5	4,7
SG.	1,47	1,44	1,42	1,39	1,36	1,33	1,28	1,23	1,19	1,15	1,11	1,06
Sied.	129,5	123,9	118,3	115,5	112,2	109,4	106,6	104,4	103,3	101,7	101,1	100,5

Nach Guyton-Morveau soll eine aus gleichen Theilen KOH und  $\text{H}_2\text{O}$  bestehende Flüss. erst unterhalb  $-54^\circ$  gefrieren (vielleicht eine übersättigte Lsg.). Die Erniedrigung des Gefrierpunktes beträgt für 1 g KOH auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  nach Rüdorff  $0,394^\circ$  ( $0,399^\circ$ ) (P. A. 114. 77; 116. 55; 145. 620), nach Raoult  $0,630^\circ$ , darnach die molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $35,3$  (C. r. 97. 941). de Coppet schliesst aus Rüdorff's Versuchen auf die Existenz verschiedener Hydrate von KOH

in der Lsg. (A. ch. [4] 24. 549), vergl. auch unten Thermochem. Untersuchungen von Berthelot. Ueber die Dampfspannung der wässerigen Lsgn. s. Errera (G. XVIII 1888. 225).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 103170 cal., bei der Zersetzung von  $H_2O$  durch K 48100 cal., beim Lösen von  $K_2O$  in  $H_2O$  + 68990 cal. (J. Thomsen). Die Lösungswärme von KOH ist nach J. Thomsen +13290, nach Berthelot (Ber. 6. 622 und 625; A. ch. [5] 4. 126) +12460 cal., bei einem Kalihydrat der Zusammensetzung:  $KOH + 0,88 H_2O$  betrug die Lösungswärme nur +4600 cal.; das kryst. Hydrat  $KOH + 2H_2O$  wird aus  $H_2O$ -freiem KOH unter Entwicklung von 9630 cal. gebildet und löst sich unter Wärmeabsorption: -30 cal. Die beim Lösen von KOH in verschiedenen Molekülmengen (allgemein n) entwickelten Wärmemengen können auf die allgemeine Formel:  $A = \frac{23}{n^2}$  gebracht werden, welche

bis zu  $n = 11$  richtige Werthe gibt, für Molekülmengen, die grösser als n, muss zunächst zu  $A = \frac{23}{n^2}$  ein Glied:  $-\frac{23}{10n}$  hinzugefügt werden, späterhin reduziert sich die Formel auf das letzte Glied. Aus diesen Zahlenwerthen leitet Berthelot die Existenz mehrerer Hydrate ab, die zum Theil wahrscheinlich in dissociirtem Zustande in der Lsg. bestehen (vergl. oben Belohoubek, Darstellung von Hydraten).

KOH ist die stärkste aller Basen (neben RbOH und CsOH), scheidet die Erdalkalien, die Erden und schweren Metalloxyde aus ihren Lsgn. ab. Mit starken Säuren, wie  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  gibt es völlig neutral reagirende Salze; die neutralen Salze der schwächeren Säuren ( $CO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $SiO_2$ ) reagiren alkalisch. Verbindet sich mit Säuren gewöhnlich schon in der Kälte, absorbirt begierig  $CO_2$  aus der Luft, dagegen greift es  $SiO_2$  und  $B_2O_3$  erst in Rothglühhitze an. Beim Glühen mit Kohle entsteht unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen  $K_2CO_3$ . Bei der Elektrolyse von schwach angefeuchtetem KOH werden an der Anode O, an der Kathode H und K frei (Davy, Brester, Arch. néerl. 1. 296; J. 1866. 84; Bourgoin, Bl. [2] 12. 435). Nach Janeczek (B. 8. 1018) tritt bei Elektrolyse von trockenem geschmolzenem KOH an der Anode O und  $H_2O$  (aus der Hydroxylgruppe OH entstanden), an der Kathode K und etwas H auf (letzterer entsteht offenbar durch Einwirkung von K auf das geschmolzene KOH, denn mit dem Aufhören der H-Entwicklung ist auch K aus der Schmelze verschwunden).

Verwendung. Zur Bereitung der Schmierseife und Oxalsäure; in der chemischen Analyse.

### Kaliumsuperoxyd.

#### Kaliumtetroxyd.

$K_2O_4$ ; MG. 141,90; 100 Thle. enthalten 55,01 K, 44,99 O.

Bildung und Darstellung. K entzündet sich in der Luft,  $N_2O$  oder NO bei 60 bis 80° und verbrennt mit weissem oder rothem Feuer

zu  $K_2O_4$ . Das Oxyd entsteht ferner beim starken Glühen der anderen Kaliumoxyde, sowie von KOH in trockenem O; ferner beim Erhitzen des K mit  $KNO_3$  oder einigen Metalloxyden, auch beim Glühen von  $KNO_3$  für sich in unreinem Zustande (Gay-Lussac und Thénard). Während der Oxydation färbt sich die Oberfläche des geschmolzenen Metalls dunkelblau und verglimmt unter Rauchentwicklung zu einem erst weissen, später gelben amorphen Pulver. Harcourt bringt K in einen mit N gefüllten Ballon, erh. es zum Schmelzen und verdrängt N langsam durch trockene Luft (Soc. 15. 276; J. 1861. 169). Carrington Bolton schmilzt  $KNO_3$  in einem Glasrohr und wirft beim Beginn der O-Entwicklung Stückchen blankes K darauf. Das Metall verbrennt dann mit glänzendem Licht zu gelbem  $K_2O_4$ , das sich in dem geschmolzenen Metall mit dunkelrother Farbe löst (Ch. N. 53. 289; Ch. C. 1886. 661). Gay-Lussac und Thénard gaben diesem Oxyde die Formel  $K_2O_3$ , die richtige Zusammensetzung lehrte Harcourt durch Bestimmung der Zersetzungsprodukte (durch  $H_2O$  etc.) kennen.

Eigenschaften. Amorphes Pulver von der Farbe des Bleichromats, erweicht bei  $280^\circ$  und schmilzt bei Rothglut zu einer schwarzen, durchsichtigen Flüss., die beim Erkalten in Blättchen kryst. (Gay-Lussac und Thénard, Harcourt).  $K_2O_4$  zerfällt in Weissglühhitze in  $K_2O$  und O (Davy), beim Glühen von 1 Mol. im Silberschälchen werden 2 At. O frei, der Rückstand besteht aus  $K_2O$  und  $Ag_2O$  (Harcourt). Zerfliesst in feuchter Luft unter Entwicklung von O,  $H_2O$  zerlegt es unter Aufbrausen in O und KOH (Brodie, P. A. 121. 397), die Lsg. enthält nach Schönbein auch  $H_2O_2$ . Im H-Strom zerlegt es sich ohne Feuererscheinung in KOH und  $H_2O$  nach:  $K_2O_4 + 3H_2O = 2KOH + 2H_2O$  (Gay-Lussac und Thénard). C, CO,  $CO_2$  und C-haltige Stoffe (Holz, Eiweiss etc.) erzeugen unter lebhafter Erhitzung  $K_2CO_3$ , wobei sich O entwickelt. Es führt S und P in die höchsten Oxydationsstufen über (wobei Spuren  $H_2S$  und  $K_2S$ , resp.  $PH_3$  und Phosphorkalium entstehen) (Gay-Lussac und Thénard).  $N_2O$  wirkt auf  $K_2O_4$  nicht ein, NO bildet in der Hitze  $KNO_2$  (und  $KNO_3$ , Harcourt) und  $NO_2$ ; beim Erhitzen in  $NH_3$  entsteht ohne Feuererscheinung KOH und N.  $K_2O_4$  oxydirt viele Metalle und Metalloide mit oder ohne Feuererscheinung (K, As, Sb, Sn, Zn, Cu, Fe, Ag, selbst Pt), sowie niedrige Oxydationsstufen derselben ( $MnO$  etc.), mit  $CuSO_4$  gibt es einen grünen Niederschlag (Gemenge von blauem  $Cu[OH]_2$  und gelbem Superoxydhydrat; letzteres wird durch Ueberschuss von  $K_2O_4$  wieder zu  $Cu[OH]_2$  reduziert) (Gay-Lussac und Thénard, Brodie, J. pr. 88. 342; J. 1862. 115; Carrington Bolton l. c.).

Von Harcourt wird ein Superoxyd  $K_2O_3$  angegeben, das sich bei Oxydation von K als weisse Masse vorübergehend bildet und auch beim Erhitzen des K in  $N_2O$  entstehen soll. Nach Schöne (A. 193. 241) wird eine Lsg. desselben beim Vermischen äquivalenter Mengen KOH und  $H_2O_2$  erhalten. Beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum entsteht daraus  $K_2O_4$  und das Hydrat  $KOH + H_2O$  nach:  $3K_2O_3 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$ . Durch Verdampfen einer Lsg., enthaltend 1 Aeq. KOH und 3 Aeq.  $H_2O_2$ , wird eine Verbindung  $K_2H_4O_6$  (Konstitution:  $K_2O_2, 2H_2O_2$ , oder  $K_2O_2[OH]_2$ ) gebildet, die sich schon von  $-10^\circ$  an allmählich unter Entwicklung von O und Gelbfärbung zersetzt im Sinne



der Gleichung:  $3K_2H_4O_6 = 3O_2 + K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$ . Dieses Zersetzungsprodukt wird an feuchter Luft vollständig zu KOH reduziert:  $K_2O_4 = K_2O_2 + O_2$  und  $3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$  (s. o.) etc., bis alles Superoxyd in KOH umgewandelt (Schöne l. c., Graham-Otto III. 1884. 86).

## Kalium und Chlor.

K bildet mit Cl Kaliumchlorid KCl; ein Subchlorid  $K_2Cl$  ist wenig bekannt.

### Kaliumsubchlorid.



Entsteht beim Zusammenschmelzen von K mit KCl im H-Strom als dunkelblaue Masse (H. Rose, P. A. 120. 1; J. 1863. 181) oder bei Elektrolyse von geschmolzenem KCl (Bunsen und Kirchhoff, P. A. 113. 345). Es zerlegt sich in Berührung mit  $H_2O$  in KCl und KOH unter Entwicklung von H.

### Kaliumchlorid.

Chlorkalium, Digestivsalz, Sal digestivum s. febrifugum Sylvii.

KCl; MG. 74,40; 100 Thle. enthalten 52,46 K, 47,54 Cl.

Vorkommen. Gelöst im Meerwasser und in den meisten Salzsöolen, in Salzlagern (Stassfurt, Kalusz etc.) als KCl kryst. (Sylvin) oder in Doppelverbindungen: Carnallit  $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$ , Douglasit  $K_2FeCl_4 + 2H_2O$ . Findet sich auch in der Asche von Binnenland-, Strand- und Seepflanzen und demnach als Verunreinigung in der daraus dargestellten Pottasche, ferner auch in der Kelp- und Varec-Soda. Auch in der Melassenschlämpe kommt KCl in reichlicher Menge vor.

Bildung. K verbindet sich mit Cl gewöhnlich unter Entzündung (Merz und Weith, B. 6. 1518) und verbrennt in Cl mit rother Flamme zu KCl (Davy); reines K bedeckt sich in einer Cl-Atmosphäre zunächst mit einer dunkelrothen Schicht und entzündet sich erst bei höherer T. (Cowper, Ch. N. 47. 70; Ch. C. 1883. 213); bei  $-80^\circ$  behält es in Cl seinen Glanz (Donny und Mareska, C. r. 20. 817; A. 56. 160). K treibt viele Metalle aus ihren Cl-Verbindungen aus (z. B. Mg aus  $MgCl_2$ ) und verbindet sich mit Cl. Durch Einwirkung von K auf HCl (s. Gmelin-Kraut I. 2. 380), sowie durch Neutralisation von KOH und  $K_2CO_3$  mit HCl (s. a. Gmelin-Kraut I. 2. 421). Aus einer Lsg. von  $K_2SO_4$  fallen beim Einleiten von HCl 70% des Salzes als KCl aus (Margueritte, C. r. 43. 50; J. 1856. 113).

**Darstellung.** Die eben vorgeführten Bildungsweisen finden zur Darstellung von KCl keine Anwendung. Nur wenn völlig reines KCl erhalten werden soll, empfiehlt sich die Methode, reines  $K_2CO_3$  mit reinem HCl zu neutralisiren und die Lsg. zu verdampfen. Das technisch verwendete KCl wird in ausreichender Reinheit aus dem natürlichen Vorkommen abgeschieden:

1. Aus den Stassfurter Abraumsalzen (Gemeenge von Carnallit 55 bis 65 %, NaCl 20 bis 25 %, Kieserit  $MgSO_4 \cdot H_2O$  10 bis 20 %, Tachhydrit  $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 + 12H_2O$  2 bis 4 %). Die Darstellung geschieht nach zwei Hauptmethoden, die beide auf der leichten Löslichkeit von Carnallit im Vergleich zu NaCl und Kieserit, ferner auf der leichten Zersetzbarkeit von Carnallit in KCl und  $MgCl_2$  und der leichten Löslichkeit desselben in  $MgCl_2$ -Lsg. beruhen:

a) Das Rohsalz wird in  $H_2O$  gelöst und durch Dampf erh.; es entsteht ein Niederschlag von NaCl und Kieserit; aus der heissen Lauge (von SG. 1,32) scheidet sich beim Abkühlen neben kleinen Mengen KCl,  $MgCl_2$  und  $MgSO_4$  viel NaCl ab, nach deren Entfernung und bei weiterem Abkühlen ein KCl-reiches Salzgemenge (mit ca. 75 bis über 85 % KCl); bei vorheriger Verdünnung kryst. fast reines KCl. Die Mutterlauge wird eingedampft, bis KCl als künstlicher Carnallit nahezu vollständig auskryst. ist, und dieser in heissem  $H_2O$  gelöst; beim Erkalten wird eine zweite Krystallisation von KCl erhalten. Man wäscht mit kaltem  $H_2O$ , um  $MgCl_2$  und (zum Theil) NaCl zu entfernen, und trocknet im Calcinirofen oder auf Darren. Die Mutterlauge von der zweiten KCl-Krystallisation, sowie die Waschlauge (KCl, NaCl,  $MgCl_2$  enthaltend) werden in den Prozess zurückgeführt (zum Lösen des Rohsalzes etc.).

b) Man bewirkt die Trennung des Carnallits von NaCl und Kieserit im Rohsalz durch Behandeln mit kaltges.  $MgCl_2$ -Lsg. in der Hitze; die von dem Niederschlag (aus den beiden letztgenannten Salzen bestehend) abgezogene Lsg. lässt dann beim Erkalten ziemlich reines Carnallit niederfallen. Durch Auflösen desselben in reinem  $H_2O$ , Erhitzen und Wiedererkaltenlassen gewinnt man KCl von 98 bis 99 %. Die Löserückstände bestehen wie beim Verfahren a) aus NaCl und Kieserit. Ueber beide Methoden s. Schrader (Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1862. 347; W. J. 1862. 219); Fr. Mohr (D. 174. 164; W. J. 1864. 196); Frank (W. J. 1864. 196); Michels (ebend. 1865. 281; 1868. 276); Fuchs (Bull. soc. d'encour. 1865. 146, 209; W. J. 1865. 290); Joulin (Bl. [2] 3. 323, 401; 4. 329; 6. 98, 177, 355); Stromeyer (W. J. 1866. 210); Hermann (J. pr. 60. 284); Jauet (Ch. C. 1889. [2] 528; W. J. 1871. 279; 1875. 474; 1881. 223; 1882. 305; 1883. 310; 1884. 326).

Bei der Methode von Fischer (J. pr. 144. 222) wird Stassfurter Kalisalzlauge nach Zugabe von vorwiegend  $MgCl_2$  enthaltenden Laugen (restirende Lauge dieses Prozesses und Waschlauge) im Vakuum eingedampft; es fällt reines NaCl aus. Bei weiterem Eindampfen setzt sich Kieserit mit KCl unter Bildung von  $K_2SO_4$  und des Doppelsalzes  $MgSO_4 \cdot K_2SO_4$  um; letztere Salze (die in  $MgCl_2$ -haltiger Lauge wösl.) fallen beim Erkalten aus, daneben auch etwas NaCl und  $MgSO_4$ . Durch fortgesetztes Eindampfen und Wiederholung jenes Prozesses erhält man eine sulfatfreie Lauge, aus der entweder KCl oder Carnallit gewonnen wird. — Auf gleichen Prinzipien beruht die Methode zur Darstellung von



KCl aus Kainit ( $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2$ ) von Dupré (B. 24. 171c). — In Kalusz, wo nur KCl und NaCl gemischt vorkommt, erh. man das Salz mit kaltges. KCl- und NaCl-Lsgn.: die Lauge nimmt nur KCl auf, welches beim Erkalten kryst. (Graham-Otto III. 1884. 90).

2. Aus Meerwasser. Ausgangsmaterial für die Darstellung sind die Mutterlaugen von NaCl (s. dieses). Durch freiwillige Verdunstung der Mutterlauge von 32° Bé. und periodische Abkühlung wird NaCl und Bittersalz ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ) abgeschieden, wenn die D. auf 34° Bé. gestiegen ist, auch das Doppelsalz  $K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$ , bei stärkerer Konzentration mit Carnallit untermischt. Aus dem Gemenge dieser beiden Doppelsalze (dem Sommersalz) kann ein Theil des darin enthaltenen Kali als KCl gewonnen werden: Man löst in reinem heissem  $H_2O$ , beim Erkalten scheidet sich  $K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$  ab; die Lsg. wird nun stark (auf  $-15^\circ$ ) abgekühlt, wobei  $Na_2SO_4$  und NaCl auskryst., dann mit kochender  $MgCl_2$ -Lauge vermischt; beim Erkalten erhält man eine Ausscheidung von Carnallit. Letzterer wird, wie oben beschrieben, auf KCl verarbeitet. [Frühere Methode von Balard (Bull. soc. d'encour. 1865. 567; W. J. 1865. 296), s. a. Merle (Bl. [2] 10. 63; W. J. 1868. 285), Usiglio (A. ch. [3] 27. 172; J. B. 1849. 643).] Nach dem gegenwärtig gebräuchlichen Verfahren von Giraud wird Lauge von 27° Bé. durch Sonnenhitze verdampft, wobei NaCl und  $MgSO_4$  (gemischtes Salz) abgesetzt werden; in der Winterkälte kryst.  $MgSO_4$  aus. Die restirende Lauge gibt beim Eindampfen (event. unter Zusatz von  $MgCl_2$ -Lauge) reichlich Carnallit (Graham-Otto III. 1884. 90). S. a. A. W. Hofmann (Entwicklung d. chem. Ind. 1875. 412); Wagner (Chem. Techn. 1886. 200).

3. Aus der Asche der Seealgen oder Tange (Kelp oder Varech). Die beim Einäschern der Tange erhaltene halbverglaste Masse enthält in 100 Thln. 13,5 Thle. KCl, 16 Thle. NaCl, 10 Thle.  $K_2SO_4$ . Der Kelp wird mit  $H_2O$  ausgelaugt und eingedampft, es fällt  $K_2SO_4$ , dann etwas KCl, endlich NaCl, das in heissem  $H_2O$  nur unbedeutend löslicher als in kaltem, dann wieder eine Partie KCl. Dieses Verfahren wird viermal wiederholt, im Rückstande finden sich dann nur noch Sulfate, Thiosulfate, Alkalikarbonate, Schwefelalkalien, Jodkalium.

Die Verunreinigungen in KCl (auch wenn mehrfach umkryst.) sind Spuren von NaCl,  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ , welche sich beim Schmelzen abscheiden; beim Glühen mit  $NH_4Cl$  und Platinsalmiak schlägt sich  $SiO_2$  mit Pt als Bodensatz nieder (Stas, Atomg. und Prop. 250).

Eigenschaften. Farblos, als Sylvin auch weiss (oder röthlich), mit Glasglanz. Kryst. in regulären Würfeln, die zuweilen plagiëdrische Hemiëdrie erkennen lassen, oft säulenförmig verlängert sind und wie NaCl trichterförmige Gruppen bilden. Gelegentlich, bei Gegenwart von  $KJO_3$  oder  $K_2CO_3$ , werden Octaëder, bei Gegenwart von PbO und  $HgCl_2$  Rhombendodekaëder, von Kohlenwasserstoffen Ikositetraëder erhalten. Besitzt den Geschmack von NaCl. SG. 1,836 (Kirwan), 1,915 (Karsten), 1,945 (Köpp, Stolba) bezogen auf  $H_2O$  von 15°, 1,978 (Joule und Playfair) bezogen auf  $H_2O$  von 3,9°, 1,986 (Buignet), 1,994 (Filhol), 1,995 (Schiff), 1,998 (Schröder) bezogen auf  $H_2O$  von 3,9°, 1,945 bis 1,995 (Clarke, Const. of nat.), bei 0° 1,995, beim S. 1,612 (Quincke), bei 16° 1,989 (Retgers, O. 3. 289; Ch. C. 1889).



[1] 737); von Sylvin: 1,9824 (Reichhardt, A. P. [2] 127. 34), 2,025 (Bischof). In der Hitze verknistert KCl zunächst, schmilzt nach Carnelley (Soc. 1876. [1] 489) bei 734 oder 738°, nach Braun bei 730° (Tilden und Shenstone, B. 16. 2486; Soc. 35. 345), nach V. Meyer und Riddle (Ber. 26. 2443) bei 766°; es gesteht beim Erkalten zu einer farblosen, glasartigen oder krystallischen Masse mit würfeligem Textur. Verflüchtigt sich in Glühhitze unzersetzt (Stas), verliert bei Kirschrothglut in einem trockenen Luftstrome höchstens  $\frac{1}{1000}$ , in feuchter Luft etwa  $\frac{3}{1000}$  bis  $\frac{6}{1000}$  des Gewichts (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531).

Durchaus luftbeständig, nicht hygroskopisch. Löst sich in H<sub>2</sub>O unter Kälteerzeugung; 30 Thle. KCl in 100 Thln. H<sub>2</sub>O von 13,2° gelöst, erniedrigen die T. auf + 0,6° (Rüdorff, B. 2. 68; J. 1869. 55); 20 Thle. Sylvin mit 80 Thln. H<sub>2</sub>O von 18,75° ergeben die T. 7,25° (Bischof, Hanamann, Pharm. Viertelj. 13. 7).

#### Löslichkeit in H<sub>2</sub>O:

Mulder (Scheik. Verh. 1864. 39)		de Coppet (A. ch. [5] 30. 414; Ch. C. 1884. 392)				Andreä (J. pr. 137. 468) Nach zwei Methoden gefunden.				Tilden und Shenstone (Soc. 35. 345; B. 16. 2486)	
T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit
10	32,0	-11,0	24,46	38,8	39,71	0,05	27,988	0,00	27,986	0	29,2
15	33,4	-6,4	25,78	46,15	42,34	7,00	30,314	5,52	29,851	100	56,5
20	34,7	0,0	27,90	55,1	44,51	10,50	31,406	10,62	31,454	130	66
30	37,4	3,9	29,37	64,95	47,17	59,17	45,264	14,52	32,547	180	78
40	40,1	9,4	30,84	74,25	49,27			34,42	38,525		
50	42,8	14,95	32,66	86,6	52,53			59,92	45,473		
60	45,5	19,0	34,32	107,65	58,5						
70	48,3	25,7	36,10	109,60	59,26						
80	51,0										
90	53,8										
100	56,6										

Aus den beobachteten Zahlen sind die Gleichungen berechnet:  
 $s = 28,51 + 0,2837 t$      $s = 29,33 + 0,3206 (t-4) - 0,000577 (t-4)^2$ .

Étard (C. r. 98. 1432 bis 34; Ch. C. 1884. 581) findet den Aus-  
 druck:  $s = 20,5 + 0,1445 t$ . Ueber das SG. der Lsgn. siehe besonders  
 Gerlach (Anal. Zeitschr. 8. 281; J. 1859. 43); die fernere Literatur  
 in Gmelin-Kraut II, 1. 76. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KCl  
 in 100 g H<sub>2</sub>O nach Rüdorff (P. A. 114. 63; J. 1861. 56) 0,446°,  
 de Coppet (A. ch. [4] 24. 505) 0,445°, Raoult (C. r. 98. 509)  
 0,451°, demnach die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) 33,6.  
 Die ges. Lsg. gefriert bei - 10,9° (Rüdorff), - 9° (Étard, C. r. 98.  
 1432). 30 Thle. KCl, mit 100 Thln. H<sub>2</sub>O gemischt, erniedrigen die T.  
 um 12,6°, 30 Thle. KCl beim Vermischen mit 100 Thln. Schnee die  
 T. von - 1° auf - 11° (Rüdorff, B. 2. 68; P. A. 122. 337;  
 J. 1864. 94).

Wasserfreie flüssige HCl löst KCl nicht, beim Einleiten von HCl in die Lsg. wird KCl gefällt (Margueritte, C. r. 43. 50; J. 1856. 113). Die Löslichkeit in einem Gemisch von  $H_2O$  und HCl nimmt mit steigendem HCl-Gehalt ab; 100 g eines Gemisches mit 60% HCl lösen nur 1,9 g KCl. Ueber die Beeinflussung der Löslichkeit von KCl in  $H_2O$  durch HCl siehe Engel (C. r. 102. 619) und Jeannel (C. r. 103. 381).

Gasförmiges  $NH_3$  fällt KCl aus seinen  $H_2O$ -Lsgn. beim Einleiten (Giraud, Bl. 43. 552; B. 18. 427c); festes KCl absorbiert unter hohem Druck viel  $NH_3$ , wobei es aufschwillt, verliert aber das Gas rasch an der Luft (Weyl, P. A. 123. 362). Kalilauge entzieht der ges.  $H_2O$ -Lsg. bei 12°  $H_2O$  und fällt es aus, bis die Konzentration  $KOH, 6H_2O$  erreicht ist (Berthelot, C. r. 76. 1111). KCl löst sich in wässrigem 20%igem Kaliumacetat (Stromeyer). In  $H_2O$ -freiem Alk. unlösl.; ein Gemisch von Alk. mit  $H_2O$  löst KCl, aber weniger reichlich als das in ihm enthaltene  $H_2O$  allein. Löslichkeit von HCl ( $\delta$ ) in Alk. von verschiedenem SG. ( $D$ ) bei verschiedener T. ( $t$ ):

D . . . . .	0,9904	0,9848	0,9793	0,9726	0,9573	0,9390	0,8967
$\delta$ . . . . .	23,2	19,9	15,7	11,9	7,1	4,2	1,89
t . . . . .	0,27	0,255	0,233	0,205	0,162	0,125	0,061

(Gerardin, A. ch. [4] 5. 139; J. 1865. 40.) Die Löslichkeit in Alk. einer Stärke steigt proportional der T. Bei 15° lösen 100 Thle. Alk. von p Gewichtsprozenten und dem SG. s die nachstehenden Mengen KCl:

p . . . . .	10	20	30	40	50	60	70
s . . . . .	0,984	0,972	0,958	0,940	0,918	0,896	0,848
KCl . . . . .	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45

(Gerardin l. c.). Auch in einem Gemisch von  $H_2O$  und Holzgeist lösl. (Schiff, A. 118. 365; J. 1861. 87; Gmelin-Kraut II. 1. 77).

Die optische Refraktion einer verd. KCl-Lsg. ist:  $\mu = 0,278$ ; die Mol.-Refraktion ( $\mu. M.$ ) = 20,7 (Doumer, C. r. 110. 40). Die Brechungsindices der wässrigen Lsgn. wachsender Konzentration lassen sich angeblich durch eine einmal gebrochene Gerade darstellen, deren Knick bei der Konzentration  $KCl + 80H_2O$  und dem zugehörigen Brechungsindex 1,3423 liegt (Bary, C. r. 114. 827; Ch. C. 1892. [1] 769).

Spez. Wärme von festem KCl 0,171 zwischen 13 und 46° (Kopp. A. Suppl. III. 1. 289). Die spez. Wärme ist für Lsgn., in denen auf 2 Aeq. (= 149,2) KCl:

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq.	$H_2O$ kommen	} zwischen 17 u. 20°
	0,8312	0,9032	0,9483,		
Mol.-Wärme	872	1760	3555		

für Lsgn. gleicher Zusammensetzung:

Spez. Wärme	0,8344	0,9055	0,9490	} zwischen 20 u. 51°
Mol.-Wärme	876	1765	3558	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Die Ueberführungszahl (Maass der Ionenbeweglichkeit) ist für das Anion in 1%iger Lsg. bei der T. von 20° 0,496, bei 74° 0,509 (Bein, P. A. [2] 46. 29).

Spez. Wärme der Lsgn.:  $KCl + 15H_2O$  0,761,  $KCl + 50H_2O$  0,904,  $KCl + 200H_2O$  0,970 bei 18° (J. Thomsen, P. A. 142. 337).

Wärmetönung bei der Bildung einer Lsg. von KCl und  $H_2O$  aus den Elementen (K, Cl, aq) 101170 cal., Lösungswärme 4440 cal. (bei  $18^\circ$ ), demnach Bildungswärme des festen KCl 105610. Neutralisationswärme von HCl und  $K_2O$  13750 cal. (J. Thomsen), 13590 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 34; B. 7. 1036b). Lösungswärme nach früheren Beobachtern: Rüdorff (B. 2. 68) —3291 (bei  $13^\circ$ ), Winkelmann (P. A. 149. 1) —5142 (bei  $0^\circ$ ), —3364 (bei  $50^\circ$ ), Favre und Walson (C. r. 77. 802), v. Rechenberg (J. pr. 127. 143) —4425 (bei 17 bis  $20^\circ$ ), Berthelot (C. r. 77. 26; A. ch. [5] 4. 104) —4190 cal. Die Wärmeabsorption beim Auflösen in  $H_2O$  nimmt mit steigender T. ab und ist bei  $130^\circ = 0$  (Berthelot A. ch. [5] 4. 34; B. 7. 1036b). Die Abhängigkeit der Lösungswärme (1 KCl in 200  $H_2O$ ) von der T. wird durch die Gleichung:  $-449 + 00354 (t-15)$  wiedergegeben (Berthelot und Ilosvay, A. ch. [5] 29. 301).

Sehr beständiges Salz, das nur von starken Agentien und bei hoher T. angegriffen wird. Auf das bei Rothglut geschmolzene Salz wirkt  $SiO_2$  kaum ein; bei Gegenwart von  $H_2O$  wird es merkbar angegriffen, ebenso von Kieselsäurehydrat (unter Bildung von  $H_2O$ -lösl. Silikaten). Kaolin ( $H_2O$ -frei und als Hydrat) zersetzt geschmolzenes KCl bei Rothglut in beträchtlicher Menge; ein Gemenge von gewöhnlichem Thon mit KCl entwickelt dabei reichlich HCl (namentlich bei Gegenwart von Wasserdampf); beim Glühen mit  $H_2O$ -freiem Thon wird viel Cl frei (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531). Gewöhnlicher O ist bei Rothglut ohne Wirkung (Schulze, J. pr. 129. 407; Potilitzin, B. 12. 695; Ch. C. 1879. 401), dagegen wird es durch  $Cr_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $As_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$  schon beim gelinden Glühen unter Cl-Entwicklung zerlegt (von den drei letzteren Oxyden auch bei Luftabschluss), langsam von  $SO_2$  (mit O gemischt) (Hargreaves und Robinson, B. 5. 1068; Schulze l. c.). Wird KCl in einem Platinschiffchen zur Rothglut erhitzt und H darüber geleitet, so entweicht HCl und das Schiffchen wird durch ausgeschiedenes K zerstört. (Ein Zusatz von KOH beeinträchtigt das quantitative Resultat der Reaktion stark, 3 Thle. KCl und 1 Thl. KOH entwickeln bei Rothglut im H-Strom kein HCl mehr (Spring, B. 18. 345). Anhaltend in Br-Dampf auf Rothglut erhitzt, tauscht es Cl gegen Br aus; 0,5890 g KCl erhöht sein Gewicht nach  $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen auf 0,6084 g (Berthelot, A. ch. [5] 29. 345); nach Potilitzin werden schon bei etwa  $400^\circ$  12,54% Cl durch Br verdrängt (B. 9. 1025; Ch. C. 1876. 577; siehe auch Thorpe und Rodgers, Ch. N. 57. 88). KCl absorbiert in der Wärme etwa das vierfache Volumen HCl, wahrscheinlich unter Bildung eines Chlorhydrates (saures Chlorid, Hydrochlorid) (Berthelot, A. ch. [5] 23. 99). In Lsg. wird KCl durch HBr und HJ zersetzt; werden angewendet auf: 1 Mol. KCl 1,05 HBr und 2 HBr, so ist das Verhältniss der Umsetzungsprodukte bezüglich: 0,67 KBr und 0,33 KCl, 0,96 KBr und 0,04 KCl. Ebenso für HJ: KCl + 1,05 HJ geben 0,75 KJ + 0,25 KCl; KCl + 2 HJ geben 0,98 KJ (Berthelot, A. ch. [5] 4. 509). S erzeugt in schmelzendem KCl etwas Schwefelkalium. Ueber die Einwirkung von konz.  $H_2SO_4$  auf KCl bei Gegenwart von Metallsalzen siehe Vitali (Ch. C. 1889. [2] 398).

Verwendung. Zur Fabrikation von Alaun,  $KNO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $K_2CO_3$  (nach dem Leblanc-Prozess),  $K_2Cr_2O_7$ ; als Arzneimittel; unrein als Dünger.



**Kaliumhypochlorit**  $\text{KClO}$ ; MG. 90,36; 100 Thle. enthalten 43,19 K, 39,14 Cl, 17,67 O. Das reine Salz ist in fester Form unbekannt. Eine Lsg. dieses Salzes entsteht beim Neutralisiren einer  $\text{HClO}$ -Lsg. mit Kalilauge; beim Einleiten von Cl in eine kalte Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 Thl. Salz auf 6 bis 10 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ ) nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{KClO} + \text{KCl} + \text{CO}_2$ . [Hierbei entsteht zuerst Kaliumbikarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ); erst wenn die Hälfte von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zersetzt ist, beginnt  $\text{CO}_2$  zu entweichen.] Wendet man nur angefeuchtetes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  an, so erhält man das Hypochlorit in festem Zustande, gemengt mit  $\text{KHCO}_3$  (Mayer und Schindler, Repert. 31. 1). Ein wässriger Auszug aus Chlorkalk gibt beim Fällen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eine Lsg. von  $\text{KClO}$  und  $\text{KCl}$ .

**Eigenschaften.** Die Lsg. riecht nach der Säure (in Folge Einwirkung von  $\text{CO}_2$  der Luft). Beim Eindampfen der Lsg. zerfällt das unterchlorigsaure Kali in  $\text{KClO}_3$  und  $\text{KCl}$ :  $3\text{KClO} = \text{KClO}_3 + 2\text{KCl}$ . Nach Zusatz von verd. Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) wirkt sie stark bleichend, indem unterchlorige Säure frei wird.  $\text{HCl}$  macht aus der Lsg. Cl frei:  $\text{KClO} + 2\text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ .

Bei der Reaktion zwischen Cl und  $\text{KOH}$  nach der Gleichung:  $6\text{Cl} + 3\text{K}_2\text{O} (\text{gelöst}) = 3\text{KClO} (\text{gelöst}) + 3\text{KCl} (\text{gelöst})$  werden 76200 cal. frei. Reaktionswärme für 1 Mol.:  $\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{O} (\text{gelöst})$  25400 cal. Neutralisationswärme von  $\text{Cl}_2\text{O} (\text{gelöst})$  und  $\text{K}_2\text{O} (\text{gelöst})$  9600 cal. Bei der Umwandlung von  $\text{KClO}$  in  $\text{KClO}_3$  nach der Gleichung:  $3\text{KClO} = \text{KClO}_3 + 2\text{KCl}$  werden 18000 cal. frei (Berthelot, A. ch. [5] 10. 384).

**Kaliumchlorit**  $\text{KClO}_2$ ; MG. 106,32; 100 Thle. enthalten 36,72 K, 33,26 Cl, 30,02 O. Nach Millon (A. ch. [3] 7. 325) entsteht diese Verbindung beim Vermischen von Kalilauge mit chloriger Säure; beim Verdampfen der Lsg. hinterbleibt ein zerfliessliches Salz, das bei  $160^\circ$  oder beim Verdunsten im Vakuum in  $\text{KClO}_3$  und  $\text{KCl}$  sich umwandelt. Bei Anwendung eines Ueberschusses von chloriger Säure ist die Lsg. roth gefärbt (in Folge Gehaltes an saurem Salz? Millon), beim Abdampfen entweicht die überschüssige Säure und es bleibt  $\text{KClO}_2$ . Vergl. hierzu „chlorige Säure“. Garzarolli-Thurnlackh (A. 209. 184, 203) erhielt das Salz durch Neutralisation von Unterchlorsäurelsg. (bereitet durch Einwirkung von Oxalsäure auf  $\text{KClO}_3$ ) mit Kalilauge und Eindampfen im Vakuum nach erfolgter Entfärbung bei einer T. von  $45$  bis  $50^\circ$ , bis Ausscheidung von  $\text{KClO}_3$  erfolgt (dieses Verfahren mehrmals zu wiederholen). Zur vollständigen Entfernung von  $\text{KClO}_3$  versetzt man mit Alk., verdunstet die Flüss. im Vakuum und lässt in Fraktionen kryst. Dünne Nadeln, bei längerem Stehen an der Luft zerfliessend. Mit Lsgn. von Pb- und Ag-Salzen gibt es sofort gelbe Niederschläge.

### Kaliumchlorat.

$\text{KClO}_3$ ; MG. 122,28; 100 Thle. enthalten 31,92 K, 28,93 Cl, 39,15 O.

**Geschichtliches.** Scheint bereits Glauber bekannt gewesen zu sein, denn er berichtet von einem mittelst  $\text{NaCl}$  bereiteten Salpeter. Winterl erhielt es dadurch, dass er salzsauren Kalk und Braunstein

stark glühte und das Destillat in Kalilauge leitete; er sprach es als Salz der Salpetersäure an, wie auch Higgins 1786 das bei Einwirkung dephlogistisirter HCl auf Alkali erhaltene Produkt bezeichnete. Berthollet erkannte es (1786) als das Salz einer eigenthümlichen, Cl-haltigen Säure, der überoxydirten Salzsäure ( $\text{Cl} = \text{oxydirte Salzsäure}$ ). Gay-Lussac (der die Chlorsäure darstellte) gab ihm der neuen Cl-Theorie entsprechend den Namen chlor(in)saures Kali (siehe Roscoe-Schorlemmer [2] 1879. 57; Graham-Otto III. 1884. 104).

**Bildung und Darstellung.** Beim Einleiten von Cl in eine konz. Lsg. von KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entsteht, namentlich in der Wärme,  $\text{KClO}_3$  neben KCl nach:  $6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 = 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird dabei zuerst in  $\text{KHCO}_3$  umgewandelt (Guthrie, Sill. Am. 21. 94). Der Mechanismus der Reaktion ist komplizirt und wird durch den Konzentrationsgrad, wie auch die T. wesentlich beeinflusst. Stets bildet sich eine erhebliche Menge Kaliumhypochlorit, das durch die gesteigerte T. (und wohl auch die oxydirende Wirkung des Cl) in  $\text{KClO}_3$  und KCl zerfällt, so dass, wenn die Flüss. bis zum Sieden erh. wurde, sie nur noch  $\text{KClO}_3$  und KCl enthält. Besonders verwickelt ist die Einwirkung von Cl auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; auch bei höherer T. bildet sich hierbei stets freie unterchlorige Säure (siehe Graham-Otto III. 1884. 105). Noch unerklärt ist die schon von Gay-Lussac, Otto (Ph. C. 1839. 727) u. A. beobachtete Entwicklung von O (vielleicht Zersetzung von  $\text{KClO}_3$  in KCl und O?). — KCl setzt sich mit Calciumchlorat,  $\text{CaClO}_3$ ,  $\text{MgClO}_3$  und anderen Chloraten zu  $\text{KClO}_3$  und  $\text{CaCl}_2$  etc. um. Auf dieser Grundlage beruhen mehrere nicht mehr gebräuchliche, dann auch die in der Technik angewandten Darstellungsweisen. 1. Einwirkung von Cl auf ein Gemenge von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  (Gew.-Verhältniss: 1 Mol. zu 1 Mol.):  $3\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{Ca(OH)}_2 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{CaCO}_3 + 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Unterchlorigsaures Salz wird hierbei wegen der beträchtlichen Wärmeentwicklung wenig gebildet. Der Auszug mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet kryst.  $\text{KClO}_3$  ab (Graham, Phil. Mag. J. 18. 518; A. 41. 306). — 2. Wie bei 1., das Verhältniss zwischen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  wird aber zu 1:6 genommen. Die Reaktion verläuft dann:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 6\text{CaO} + 6\text{Cl}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Ca(ClO}_3)_2 + 4\text{CaCl}_2 + 2\text{KCl}$ . Statt  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird gegenwärtig KCl angewandt und entweder vor dem Einleiten des Cl mit  $\text{Ca(OH)}_2$  gemischt (2 Mol. KCl zu 6 Mol.  $\text{Ca[OH]}_2$ ) oder der mit Cl ges. Ca-Lsg. zugefügt:  $3\text{Ca(OH)}_2 + \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 = \text{KClO}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Liebig, A. 41. 307). Die Kalkmilch wird in Bleicylindern mit Rührwerk durch einen Wasserdampfstrom auf 50 bis 60° erwärmt und Cl eingeleitet; bei der Absorption des Cl steigt die T. bis zum Sied. und die Reaktion geht genau der Gleichung entsprechend vor sich (die mit Cl ges. Flüss. ist in Folge Gehaltes an Kaliumpermanganat oft rosenroth gefärbt). Der krystallinische Absatz (bestehend aus  $\text{KClO}_3$ , KCl und  $\text{CaCl}_2$ ) wird in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst,  $\text{KClO}_3$  kryst. aus und kann durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  leicht gereinigt werden. Die gewöhnlichste Verunreinigung ist Fe (auch etwas  $\text{CaCl}_2$ ). Zur Entfernung derselben löst man in wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu und lässt nach Abfiltriren von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  kryst. (Lunge, D. 189. 488; Bl. [2] 11. 347; Calvert, Soc. 3. 106; J. 1850. 273; Graham-Otto III. 1884. 106). Alter Bleichkalk, der seine Bleichkraft zum grössten Theil



verloren hat, enthält  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  und kann durch Verreiben mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Erhitzen, Ausziehen mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  und Zufügen von  $\text{KCl}$  auf  $\text{KClO}_3$  verarbeitet werden (Liebig, Mag. Pharm. 35. 225; Vee, J. Pharm. 19. 270; Hammill, Journ. of the soc. of chem. ind. 8. 108; Ch. C. 1889. [1] 678). Nach dem Verfahren von Muspratt (D. 252. 224; B. 17. 186e; Ch. C. 1884. 512; siehe auch Wagner, Handb. d. chem. Techn. 1886. 318) wird  $\text{Cl}$  in Magnesiamilch geleitet, die Lsg. stark eingedampft (auf 35 bis 50° B $\phi$ .), so dass beim Erkalten ein Theil  $\text{MgCl}_2$  auskryst. Nach Zusatz von  $\text{KCl}$  scheiden sich Kryst. von  $\text{KClO}_3$  ab. Die noch etwas  $\text{KClO}_3$  (8 bis 10% vom Gesamtgehalt) enthaltende Mutterlauge liefert bei Behandlung mit  $\text{HCl}$  und Wasserdampf wieder verwendbares  $\text{Cl}$  (wobei  $\text{KClO}_3$  in  $\text{KCl}$  übergeht). Die restirende Lsg., welche wesentlich nur  $\text{MgCl}_2$  enthält, wird (nach Neutralisation mit  $\text{MgCO}_3$ ) zur Trockne verdampft und durch starkes Erhitzen an der Luft daraus  $\text{MgO}$  und  $\text{Cl}$  regenerirt. Hieran schliessen sich die Darstellungsweisen von Longuet und Higgins (Ch. Soc. Ind. 6. 248; Ch. C. 1887. 874) und Wilson (B. 18. 306e).

$\text{KClO}_3$  entsteht auch bei Elektrolyse von  $\text{KCl}$ -Lsg. bei erhöhter T. (bei niederer T. bildet sich  $\text{KClO}$ ) (Lidoff und Tichomiroff, Ch. C. 1883. 21). Die Gesamtausbeute an  $\text{KClO}_3$  beträgt aber nur 37% des angewandten  $\text{KCl}$ . Ueberdies schwinden die Kohlenelektroden durch Oxydation schnell. Wendet man dagegen Pt-Elektroden an, so bildet sich (durch Zerlegung von  $\text{KClO}_3$ )  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{O}_2$ . Als technische Darstellungsmethode ist auch vorgeschlagen worden,  $\text{KCl}$  in Diaphragmen bei 50° der Elektrolyse zu unterwerfen (Gall und Montland).

Das gereinigte  $\text{KClO}_3$  enthält noch  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{SiO}_2$ , häufig auch  $\text{Cu}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; die Metalle können mit wenig  $\text{K}_2\text{S}$  abgeschieden werden,  $\text{SiO}_2$  vollständig zu entfernen, gelingt kaum (Stas, Gmelin-Kraut II. 1. 78).

Eigenschaften. Farblose, glasglänzende Kryst. des monoklinen Systems, Habitus kurz prismatisch (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Ch. 1858. 137; Stolba, D. 198. 179; J. 1870. 301; Gmelin-Kraut II. 1. 78). Geschmack kühlend, herb und salpeterähnlich. SG. 2,326 bei 3,9° (Joule und Playfair); 2,35, bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von 17,5° (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67). S. 334° (Pohl, A. W. 6. 587; J. 1851. 59), 359° (Carnelley, Soc. 1878. [2] 277; Tilden und Shenstone, Soc. 35. 345; B. 16. 2486). Erstarrungspunkt 351° (Carnelley, Soc. 29. 489). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Gay-Lussac (A. ch. 11. 314):

bei	0	13,32	15,37	24,43	35,02	49,08	74,89	104,78°
	3,33	5,60	6,03	8,44	12,05	18,96	35,40	60,24

nach Gerardin:

bei	28	35	40	47	65°
	9,5	12,3	14,4	18,3	29,1

nach Tilden und Shenstone (Soc. 35. 345; B. 16. 2486):

bei	0	100	130	180°
	3,3	56,5	83,5	190 Thle. $\text{KClO}_3$

Siehe auch Mulder (Scheik. Verh. 1864. 143); Nordenskjöld (P. A. 136. 313).



Die (bei höheren Tn. stark ansteigende) Löslichkeitskurve ist nach Blarez (C. r. 112. 1213; Ch. C. 1891. [2] 137) für die Tn. 0 bis 30° durch die Gleichung:  $Q_0 = 3,2 + 0,109\theta + 0,0043\theta^2$  bestimmt ( $Q_0$  = Menge Salz in 100 ccm Flüss. [Konzentration] bei der T.  $\theta$ ). Sied. der ges. Lsg. 105° (Kremers), 104,2° (beim Gehalt von 61,5% Salz) (Legrand), 103,3° (beim Gehalt von 66,6% Salz) (Griffith). SG. der Lsg. nach Kremers (P. A. 96. 62; J. 1855. 294) und Gerlach (Fr. 8. 290):

Proz. KClO <sub>3</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SG.	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066

In verd. Säuren (HNO<sub>3</sub>, HCl) und Ammoniumacetat schwieriger lösl. als in H<sub>2</sub>O; gasförmiges NH<sub>3</sub> fällt beim Einleiten in die Lsg. das Salz aus (Giraud, Bl. 43. 552; B. 18. 427c); Ammoniumnitratlsg., sowie verd. Essigsäure lösen es leichter als H<sub>2</sub>O (Pearson, Z. [2] 5. 662; J. 1869. 53). In 120 Thln. Alk. von 83% bei 16° (Wittstein), nach Pohl (A. W. 6. 596; J. 1851. 330) in 120 Thln. von 77,1 Gew.-% lösl. In absolutem Alk. unlösl., in H<sub>2</sub>O-haltigem proportional seinem H<sub>2</sub>O-Gehalt lösl. (über den Einfluss der T. siehe Gerardin [A. ch. [4] 5. 148; J. 1865. 64; Gmelin-Kraut II. 1. 80]).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,155$ , molekulare Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 19,0 (Doumer, C. r. 110. 41).

Spez. Wärme nach Kopp 0,15631 (A. Suppl. III. 1. 289) zwischen den Tn. 19 und 49°; nach Regnault (A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243) 0,20956 zwischen 16 und 98°. Spez. Wärme pro Mol. 23,8 (Berthelot). — Bildungswärme des kryst. KClO<sub>3</sub> aus den Elementen 95860 cal. (J. Thomsen), 94600 cal. (Berthelot). Neutralisationswärme: 2KOH (gelöst) + Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (gelöst) 27520 cal. Die Wärmetönung bei der Einwirkung von 3 Mol. Cl auf 6 Mol. KOH ist +97945 cal., Lösungswärme -10040 cal., Reaktionswärme bei der Zersetzung von KClO<sub>3</sub> in KCl und 3O + 9770 cal., also Bildungswärme von KClO<sub>3</sub> aus KCl + 3O = -9770 cal.; wird eine Lsg. von KCl oxydirt, so ist die Bildungswärme von KClO<sub>3</sub> -15370 cal. (J. Thomsen, zum Theil J. pr. 119. 137, 242). Zersetzungswärme bei: KClO<sub>3</sub> = KCl + 3O + 11000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 27).

KClO<sub>3</sub> zersetzt sich beim Erhitzen (von 352° an, Pohl) unter Aufschäumen und Entwicklung von O; wenn die Schmelze zähflüssig geworden ist, enthält sie KCl und Kaliumperchlorat (KClO<sub>4</sub>); bei fortgesetztem starken Erhitzen zerfällt auch letzteres in KCl und O. In welcher Weise die Zersetzung verläuft, ist noch nicht ausgemacht, nach Teed (Ch. N. 53. 56; 55. 91; Ch. C. 1886. 181) ist die Zersetzungsgleichung bei starkem Erhitzen:  $10\text{KClO}_3 = 6\text{KClO}_4 + 4\text{KCl} + 3\text{O}_2$ ; bei sehr vorsichtigem Erhitzen:  $22\text{KClO}_3 = 14\text{KClO}_3 + 8\text{KCl} + 5\text{O}_2$ , gewöhnlich soll der Zerfall nach beiden Gleichungen vor sich gehen. Frankland und Dingwall (Ch. N. 55. 67, 11; Ch. C. 1887. 327; Soc. 1887. 274; B. 20. 280c) geben die entsprechenden Gleichungen an:  $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + 2\text{KCl} + \text{O}_2$  und  $8\text{KClO}_3 = 5\text{KClO}_4 + 3\text{KCl} + 2\text{O}_2$ . Vergl. ferner Bottomley (in Ch. N. 56. 277; Ch. C. 1888. 138), der eine allgemeine Formel für die Umsetzung aufstellte, sowie Maumené (Ch. N. 53. 145). — Zusatz von Oxyden, namentlich von Metallsuperoxyden (MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.) und sauren Oxyden, befördert die O-Entwicklung bedeutend. Die sauren Oxyde, z. B.

$V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $U_3O_8$ , wirken schon bei niederer T. sehr energisch, schwächer  $Al_2O_3$ ;  $Cr_2O_3$  bewirkt ausserdem Entwicklung von  $Cl: 8KClO_3 + 2Cr_2O_3 = 4K_2CrO_4 + 4Cl_2 + 7O_2$ . Die Sesquioxyde von Fe, Co, Ni, ferner CuO und  $MnO_2$  verhalten sich wie die vorgenannten; es entwickelt sich auch etwas Cl. CaO, BaO, PbO beschleunigen die O-Entwicklung nicht; beim Zerfall des  $KClO_3$  gehen sie in die Superoxyde über (umgekehrt werden auch die Superoxyde durch  $KClO_3$  reduziert, wobei  $KClO_4$  entsteht). Auch manche chemisch inaktive Beimengungen (Glaspulver, Kaolin, Sand) sind förderlich (Fowler und Grant, Ch. N. 61. 117; Ch. C. 1890. [1] 665; siehe auch Velej, Hodgkinson und Lowndes, Ch. N. 58. 260, 309; 59. 63; Ch. C. 1889. [1] 125; Mac Leod, Ch. C. 1889. [1] 689). — Die „katalytische“ Wirkung ist für die Metallsuperoxyde (z. B.  $MnO_2$ ) von Bellamy (Moniteur scientifique [4] 1. 1145; B. 21. 3c) so erklärt worden, dass  $KMnO_4$  (resp. ein anderes metallsaures K-Salz) gebildet wird, nach der Gleichung:  $MnO_2 + KClO_3 = KMnO_4 + Cl + O$ .  $KMnO_4$  soll sich dann in O und  $K_2MnO_4$  zerlegen, das seinerseits wieder mit  $KClO_3$  unter Bildung von  $KMnO_4$ , KCl und O reagiert. Demnach muss sich beim Glühen von  $KClO_3$  mit einem Superoxyd Cl entwickeln und ein alkalischer Rückstand hinterbleiben; nach Bellamy ist beides zu beobachten (siehe auch Buchner, Ch. Z. 9. 1590; B. 19. 39c). Beimengungen organischer Säuren veranlassen schon in der Kälte, schneller in der Hitze Entwicklung von Cl; eine geringe Menge Feuchtigkeit ist hierzu erforderlich (Harkins, Pharm. J. a. Transact. [3] 97. 775; Ch. C. 1889. [1] 740); dasselbe findet beim Glühen in Berührung mit  $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_3PO_4$  statt; es scheint, dass durch diese Säuren  $Cl_2O_5$  ausgetrieben wird und in die Elemente zerfällt (Spring und Prost, Bl. [3] 1. 340; Ch. C. 1889. 1. 567).

$KClO_3$  verbrennt die leicht oxydierbaren Körper (S, P, Kohle, gepulverte Metalle, Zucker etc.), namentlich bei höherer T. sehr energisch, gewöhnlich unter lebhafter Entzündung und oft mit Explosion (Graham-Otto, III. 1884. 113). Auch gelöst behält es die oxydirende Wirkung; schüttelt man die Lsg. in der Wärme mit Eisenfeile, so wird es schnell zu KCl reduziert (Pellagri, B. 8. 1358); mit HCl entwickelt es Cl und  $ClO_2$  (Schacherl, Ch. C. 1875. 674); die oxydirende Wirkung der bei Einwirkung von HCl entstehenden Gase bestimmten Pendleburg und M. Killop (Ch. N. 68. 267; Ch. C. 1894. [1] 137); dagegen wird weder die saure, noch die alkalische Lsg. durch Zn, Natriumamalgam oder  $Fe(OH)_2$  reduziert (dies gelingt nur bei Zusatz von saurem Natriumsulfit  $NaHSO_3$ ) (Tommasi, B. 12. 1701; Ch. C. 1879. 643). Br treibt Cl aus, namentlich im zugeschmolzenen Rohr (nach Baumhauer [B. 6. [1] 598] wird unter gewöhnlichen Verhältnissen  $KClO_3$  von Br nicht zersetzt, auch nicht nach Zusatz von  $HNO_3$ ).

Bei Einwirkung von J auf  $KClO_3$  in Lsg. verläuft nach Potilitzin (J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1887. [1] 358; Ber. 1887. 772c) die Hauptreaktion nach:  $5KClO_3 + 6J + 3H_2O = 5KJ + 5HClO_3 + HJO_3$ . Ausserdem gehen Nebenreaktionen, namentlich:  $KJ + HJO_3 = HJ + KJO_3$  und  $HJ + HClO_3 = HCl + HJO_3$  vor sich. Direkte Substitution von Cl im  $KClO_3$  durch J gelingt nach Thorpe und Perry (Soc. 61. 925; Ch. N. 66. 277), wenn man das trockene Salz vorsichtig mit J erwärmt; man kann fast die gesamte Menge des Chlorats



in Jodat überführen. Bei stärkerem Erhitzen verläuft die Einwirkung nach:  $3\text{KClO}_3 + \text{J}_2 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{KJO}_3 + \text{JCl} + \text{O}_2$ .

Die Elektrolyse einer sehr verd. Lsg. von  $\text{KClO}_3$  (mit einem Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durch 8 Bunsenelemente ergibt an der Anode (Zn) eine KCl-Lsg.; an der Kathode (Pt) wird O entwickelt. Die Reduktion wird durch Zn bewirkt:  $\text{KClO}_3 + 3\text{Zn} = \text{KCl} + 3\text{ZnO}$  (vergl. oben Tommasi) und  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Ueber die Zersetzung durch ein Cu-Zn-Paar siehe Eccles (Ch. N. 33. 156; Ch. C. 1876. 466; Thorpe, B. 6. 270); nach Gladstone und Tribe (B. 11. 719a) finden folgende Reaktionen statt:  $3\text{Zn} + 6\text{KClO}_3 + \text{Cu} = 3\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + \text{K}_6 + \text{Cu}$  und  $6\text{K} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3 = 6\text{KOH} + \text{HCl}$ .

Verwendung. Zur Herstellung von Buntfeuern (Graham-Otto, III. 1884. 114), Zündungen, in der Farbenindustrie und Medizin; zur Darstellung von O und als kräftiges Oxydationsmittel.

### Kaliumperchlorat.

$\text{KClO}_4$ ; MG. 138,24; 100 Thle. enthalten 28,23 K, 25,585 Cl, 46,185 O.

Bildung und Darstellung. Durch Neutralisation von  $\text{HClO}_4$  mit  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , Kaliumacetat oder KCl. Man verdampft zur Trockne, extrahirt das überschüssige  $\text{KOH}$  (oder K-Salz) mit Alk. und kryst.  $\text{KClO}_4$  aus kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  um. Man erh.  $\text{KClO}_3$  gelinde, bis die anfangs dünnflüss. Masse aufhört, O zu entwickeln, breiartig wird und, mit konz.  $\text{HCl}$  versetzt, sich nur noch schwach gelb färbt (über den Gang der Zersetzung siehe  $\text{KClO}_3$ ) (Liebig, Mag. Pharm. 34. 128; Marignac, Bibl. univ. Juni 1843; Berzelius, J. B. 24. 192; Gmelin-Kraut II. 1. 180). Das abgeschiedene  $\text{KClO}_4$  wird entweder durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  von KCl befreit, oder, indem man es mit  $\text{H}_2\text{O}$  zum Sieden erh.; beim Abkühlen kryst. dann nur  $\text{KClO}_4$  aus. Beim Zersetzen von  $\text{KClO}_4$  mit starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  in mässiger Wärme entsteht ebenfalls  $\text{KClO}_4$  (Stadion; Penny; Mitscherlich, P. A. 25. 298; Gmelin-Kraut II. 1. 80).

Eigenschaften. Wasserhelle, säulenförmige Kryst. des rhombischen Systems, isomorph mit dem entsprechenden  $\text{NH}_4$ -Salz (Mitscherlich, P. A. 25. 300; Groth, P. A. 133. 193; von Lang, A. W. 61. [2] 191). Geschmack schwach salzig-kühlend (Stadion), neutral. SG. 2,54, bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $12^\circ$  (Kopp, A. 125. 371; J. 1863. 5). S.  $610^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 125). Löst sich in 57,9 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $21,3^\circ$  (Louguinine), in 65 Thln. bei  $15^\circ$  (Serullas), in 88 Thln. bei  $10^\circ$  und in  $5\frac{1}{2}$  Thln. bei  $100^\circ$  (Hutstein, J. 1851. 331); nach Muir lösen es 142,9 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$ , 15,5 bei  $50^\circ$ , 5,04 bei  $100^\circ$ . In Kalilauge ist es sehr wlösl. (Groth, P. A. 133. 227), sehr schwer in Ammoniumacetat-, Ammoniumchloridlsg., auch in Essigsäure, leichter als in  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$ -Lsg. und  $\text{HCl}$ , sowie in Ammoniumnitratlsg.; das Lösungsvermögen verd.  $\text{HNO}_3$  ist etwa gleich dem des  $\text{H}_2\text{O}$  (Pearson, Z. [2] 5. 662; J. 1869. 53). In absolutem Alk. kaum lösl., auch noch nicht in solchem vom SG. 0,835



(Roscoe; Schlösing, C. r. 73. 1269). Spez. Wärme 0.190 zwischen den Tn. 14 und 45° (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289). Bildungswärme aus den Elementen 112500 cal., Neutralisationswärme von  $\text{HClO}_4$  und  $\text{KOH}$  14250 cal. Wärmetönung beim Zerfall von  $\text{KClO}_3$  in  $\text{KCl}$  und  $\text{KClO}_4$  63000 cal. Lösungswärme  $-12130$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 10. 389; 27. 219, 225).

Bei ungefähr 400° wird  $\text{KClO}_4$  in  $\text{KCl}$  und  $\text{O}$  zerlegt; nach Teed (Ch. N. 53. 52; Ch. C. 1886. 181) wird zuerst  $\text{KClO}_3$  gebildet (das aber sehr bald wieder verschwindet); Zusatz von  $\text{MnO}_2$  verhindert die Entstehung von  $\text{KClO}_3$ .  $\text{HCl}$  greift das Salz nicht an,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  macht bei 140° Ueberchlorsäurehydrat frei. Kräftiges Oxydationsmittel, aber allgemein von weniger intensiver Wirkung als  $\text{KClO}_3$ .  $\text{Zn}$  reduziert die Lsg. von  $\text{KClO}_4$  bei Gegenwart von  $\text{NaHSO}_4$  (vergl.  $\text{KClO}_3$ ) schon bei mittlerer T. (dabei entsteht zunächst Natriumhydro-sulfit  $\text{NaHSO}_2$ , welches durch  $\text{O}$  in  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  übergeführt wird) (Tommasi, B. 12. 1701). Die angesäuerte Lsg. wird durch den elektrischen Strom (Bunsenelement und  $\text{Cu-Zn}$ -Paar) nicht zerlegt, dagegen die neutrale, wobei sich an beiden Elektroden Gas entwickelt, an der Anode tritt ausserdem freie Ueberchlorsäure, an der Kathode  $\text{KOH}$  auf (Eccles, Ch. N. 33. 156; Ch. C. 1876. 466; Tommasi, Bl. 45. 144; Ch. C. 1886. 209).

Benutzung. Ersatzmittel für  $\text{KClO}_3$ , da es stärker oxydirend wirkt, ohne so gefährlich zu sein.

## Kalium und Brom.

K bildet mit Br Kaliumbromid  $\text{KBr}$ ; sehr unvollständig bekannt ist das Tribromid  $\text{KBr}_3$ .

### Kaliumbromid.

#### Bromkalium.

$\text{KBr}$ ; MG. 118,79; 100 Thle. enthalten 32,86 K, 67,14 Br.

Bildung und Darstellung. Durch direkte Vereinigung von Br mit K; die Reaktion geht explosionsartig und unter Feuererscheinung vor sich (Balard; Merz und Weith, B. 5. 646; 6. 1518);  $\text{HBr}$  wird durch K unter Bildung von  $\text{KBr}$  zersetzt (Balard). Durch Neutralisation von  $\text{HBr}$  mit  $\text{KOH}$ . Man sättigt wässrige  $\text{HBr}$ -Lsg. mit reinem  $\text{KOH}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und dampft ein (Balard).  $\text{KBr}$  entsteht leicht durch doppelte Umsetzung von Metallbromiden mit K-Salzen. In der Technik wird es namentlich durch Zerlegung von Eisenbromürbromid (erhalten durch Behandeln von Eisenfeile mit Br unter  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gewonnen (Einzelheiten der Ausführung siehe bei der entsprechenden Darstellungsweise von  $\text{KJ}$ ; ferner Henry [J. Pharm. 15. 54]; Graham-Otto III. 1884. 95). In ähnlicher Weise stellt man es aus  $\text{BaBr}_2$  dar (zweckmässigste Bereitung desselben siehe bei  $\text{BaBr}_2$  und der entsprechenden Darstellungsweise von  $\text{KJ}$ ) durch Zerlegen mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

oder  $K_2CO_3$ , Filtriren von  $BaSO_4$  oder  $BaCO_3$  und Eindampfen; auch  $CaBr_2$  kann man verwenden (nach Klein [A. 128. 239; J. 1863. 155] aus Br, P und Kalkmilch zu bereiten) (siehe auch Faust, A. P. [2] 131. 216; J. 1866. 175). Beim Auflösen von Br in KOH entsteht ein Gemenge von KBr und  $KBrO_3$ :  $6KBr + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$ . Man gibt so lange Br zu Kalilauge, bis bleibende Färbung eintritt, dampft zur Trockne und reduziert  $KBrO_3$  durch schwaches Glühen mit Kohlenpulver ( $2KBrO_3 + 3C = 3CO_2 + 2KBr$ ) oder durch stärkeres Erhitzen und nachfolgendes Neutralisiren mit HBr (Falières, Pharm. J. Transact. [3] 19. 541; A. P. [3] 1. 68), oder mässiges Erhitzen, Lösen und Wiedererhitzen mit Bromammonium (am besten im Pt-Tiegel) (Stas, Atomg. u. Prop. 334). Auch in der Lsg. lässt sich  $KBrO_3$  durch Einleiten von  $H_2S$  reduzieren; man filtr. dann vom ausgeschiedenen S ab, neutralisirt je nach der Reaktion mit KOH oder HBr und dampft ein (Löwig; genauere Angaben siehe ebenfalls bei KJ, ferner Gmelin-Kraut, II. 1. 69).

Von Verunreinigungen kommen im gewöhnlichen KBr namentlich vor: 1. KJ, kann durch die Chloroformreaktion nachgewiesen werden (Schütteln mit rauchender  $HNO_3$  und Chloroform, violettrothe Färbung weist auf J-Gehalt hin). Ueber Anwendbarkeit dieser Probe siehe Hesse (N. Jahrb. Pharm. 40. 75; Ch. C. 1873. 696). Hager (Ch. C. 1872. 617; 1874. 25) behandelt mit 10% Ammoniakwasser und fügt einen Tropfen  $AgNO_3$ -Lsg. zu, bleibende Trübung zeigt J an.  $Fe_2Cl_6$ ,  $CuSO_4$  machen J frei, das mit Chloroform extrahirt wird (Lehmann, A. P. [3] 2. 26). Siehe ferner Lambert (Fr. 8. 455; J. 1869. 856), Lindner (Z. 1869. 442; J. 1869. 217), Reinige (Fr. 9. 39; J. 1870. 941). 2. KCl kann nachgewiesen werden, indem man das Salz mit Kaliumchromat und  $H_2SO_4$  dest., man erhält dann ein chromhaltiges Destillat. Der Niederschlag von Cl-haltiger KBr-Lsg. mit  $AgNO_3$  gibt bei Behandlung mit Ammoniumkarbonatlsg.  $AgCl$  an dasselbe ab, so dass beim Filtriren des Niederschlages eine bald milchig-trüb werdende oder opalisirende Flüss. durchläuft und  $HNO_3$  das Filtr. trübt (Hager, Ph. C. 21. 85; Ch. C. 1880. 251).  $KBrO_3$  scheidet beim Vermischen mit HCl Br ab. Ueber Nachweis von  $K_2CO_3$  und KOH siehe Falières (J. Ph. 37. 210; Ch. C. 1872. 419, 425).

Cl und J lassen sich durch Auflösen in Bromwasser und Abdampfen entfernen (Stas l. c.).

Eigenschaften. Stark glänzende, häufig zu Säulen verlängerte oder zu Tafeln verkürzte, tesserale Würfel (Balard), selten Octaëder (Marx, Schw. 49. 103, 249). Die Kryst. zeigen Zirkularpolarisation (Marbach, J. 1855. 145; Topsoë und Christiansen, A. ch. [5] 1. 5). SG. 2,681 (Topsoë und Christiansen), 2,415 (Karsten), 2,672 (Joule und Playfair), 2,69, bezogen auf  $H_2O$  von  $3,9^\circ$  (Schröder, P. A. 106. 226; J. 1859. 12); bei  $0^\circ$  2,415, beim S. 2,199 (Quincke, P. A. 138. 141). Geschmack stechend-salzig (Balard). Verknistert in der Hitze, schmilzt ohne Zersetzung bei  $703^\circ$  (Carnelley, Soc. 29. 489) ( $699^\circ$ , Soc. 33. 281),  $715^\circ$  (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443), ohne Aussehen und chemische Eigenschaften zu ändern (Stas). Erstarrungspunkt ca.  $685^\circ$  (Carnelley, Soc. 29. 489). Verdampft in höherer T. (Berthelot, A. ch. [5] 23. 98).

Löslichkeit in  $H_2O$ :

Nach Kremers (P. A. 97. 15) löst sich 1 Thl. KBr bei:

0° in 1,87 Thln. $H_2O$	60° in 1,18 Thln. $H_2O$
20° „ 1,55 „ „	80° „ 1,07 „ „
40° „ 1,34 „ „	100° „ 0,98 „ „

Die Löslichkeitskurve besteht aus zwei Geraden mit den Gleichungen:  
 $S = 34,5 + 0,2420t$  zwischen 0 und 40° und  $S = 41,5 + 0,1378t$   
 zwischen 30 und 120°.

Gleiche Resultate erhielt Étard (Ch. N. 1884. 581).

Nach de Coppet (A. ch. [5] 30. 416; Ch. C. 1884. 392):

T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
-13,4°	46,17	37,9°	74,46
-6,2	49,57	43,15	77,00
0,0	53,42	50,5	80,50
5,2	56,63	60,15	85,35
12,65	61,03	71,45	90,69
18,3	64,11	80,0	93,46
20,65	68,31	97,9	102,9
30,0	70,35	110,0	110,3

Daraus berechnet sich die Löslichkeitsgleichung:  $S = 54,43 + 0,5128t$ .

Sied. der ges. Lsg. 112° (Kremers l. c.; J. 1856. 274). SG.  
 der Lsg. bei 19,5°:

für den Prozentgeh.	5	10	15	20	25	30	35	40	45
	1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,430

(Kremers, P. A. 25. 119; 96. 63; J. 1855. 295; Gerlach, Fr. 8. 285). Ueber Aenderungen des Volums der Lsgn. siehe Kremers (P. A. 105. 360; J. 1858. 41). In Alk. ist KBr unlös. (Balard).

Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. für 1 g KBr in 100 g  $H_2O$  0,292° (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20), 0,295° (Raoult, C. r. 98. 510), also die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (M.t) 35,1.

Spez. Wärme zwischen 16 und 98° 0,11322 (Regnault, A. ch. [3] 1. 29; P. A. 51. 44, 213). Spez. Wärme der Lsgn. in  $H_2O$ , enthaltend:

a) 1 Aeq. KBr auf 400 Aeq.  $H_2O$  0,962 bei 18° (J. Thomsen, P. A. 142. 387),

b) 2 Aeq. KBr auf:

50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. $H_2O$	} zwischen 20 und 51°
0,7691	0,8643	0,9250	
und die zugehörigen Molekularwärmen:			
875	1762	3550	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 95310 cal. (J. Thomsen). Neutralisationswärme von HBr (gelöst) und  $\frac{1}{2} K_2O$  (gelöst) 13500 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 501); bei der Reaktion:



$\text{HBr (fest)} + \text{KOH (fest)} = \text{KBr (fest)} + \text{H}_2\text{O (fest)}$  41700 cal. (Berthelot, ebenda, S. 104). Lösungswärme bei  $18^\circ$  — 5080 (J. Thomsen), — 5450 bei  $10,6^\circ$  (Berthelot l. c.). Die Lösungswärme (1 KBr in 200  $\text{H}_2\text{O}$ ) variirt mit der T. nach der Gleichung:  $-5240 + 38x$  cal. (Berthelot und Ilosvay, A. ch. [5] 29. 301).

**Zersetzungen.** Wird durch Säuren leichter angegriffen als KCl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt aus reinem KBr Dämpfe von HBr mit wenig Br (Falières), aus unreinem bilden sich  $\text{SO}_2$ , Br und Spuren von HBr (Diesel, A. P. [2] 49. 272). Ueber Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Gegenwart von Metallsalzen siehe Viteli (l'Orosi 12. 225; Ch. C. 1889. [2] 398). HCl und HJ zersetzen in Lsg. befindliches KBr zum Theil; wirken auf 1 Mol. KBr 1,03 oder 7 Mol. HCl ein, so ist das Mengenverhältniss der Produkte bezüglich: 0,86 KBr und 1,14 KCl, 0,84 KBr und 0,16 KCl. Bei Einwirkung von HJ:  $\text{KBr} + 1,03 \text{ HJ}$  geben 0,60 KJ und 0,40 KBr,  $\text{KBr} + 2 \text{ HJ}$  geben 0,98 KJ (Berthelot, A. ch. [5] 4. 34). Wässrige, unterchlorige Säure erzeugt unter Entwicklung von Cl und Br  $\text{KBrO}_3$  und KCl (Balard). Beim Schmelzen in trockener und feuchter Luft verhält es sich wie KCl;  $\text{SiO}_2$  und Thon zersetzen es in der Glühhitze etwas leichter als KCl. Mit gewöhnlichem ( $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem) Thon entsteht HBr, mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem erhält man Br (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 351). O wirkt auch in der Glühhitze nicht oder kaum merklich (Potilitzin) darauf ein, bei Gegenwart von Säureanhydriden ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  etc.) aber wird Br abgeschieden (H. Schulze, J. pr. 129. 407). Cl wirkt auf KBr schon bei gewöhnlicher T., aber sehr langsam ein, wesentlich leichter, wenn Feuchtigkeit zugegen; überschüssiges Cl hatte nach 40 Stunden 8,60%, nach 48 Stunden 9,58%, nach 34 Tagen 10,42%, eine äquivalente Menge Cl nach 144 Stunden 8,07% Br ausgetrieben (Potilitzin, B. 12. 695, 697; siehe auch Thorpe und Rodger, Ch. N. 57. 88). Trockene HCl macht in der Kälte 1,3%, in der Rothglut 6 bis 9% Br frei. Trockenes KBr absorbiert etwa das zweifache Volum HBr, vielleicht unter Bildung eines Bromhydrats (sauren Bromids, Hydrobromids); beim Erhitzen mit Hg wird aus letzterem eine entsprechende Menge H frei (Berthelot, A. ch. [5] 23. 98). Beim Schmelzen mit  $\text{KClO}_3$  geht es in  $\text{KBrO}_3$  über (Henry).

**Kaliumtribromid, Mehrfach-Bromkalium ( $\text{KBr}_3$ ).** Eine konz. KBr-Lsg. (1 Thl. KBr in 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$ ) nimmt (unter bedeutender Wärmeentwicklung) zweimal so viel Br auf, als sie enthält, und wird zu einer schwarzbraunen, dicken Flüss., die sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Br-Abscheidung mischt, aber es an der Luft oder beim Erhitzen verliert (Löwig, Gmelin-Kraut II. 1. 70). Verd. KBr-Lsgn. nehmen entsprechend dem Verdünnungsgrade weniger Br auf (Balard; Löwig). Berthelot (A. ch. [5] 29. 248) erhielt die Verbindung durch Leiten von Br über KBr, ferner bei Einwirkung von Br auf KCl, besonders in der Kälte. Die Reaktion wird durch die leichte Dissociirbarkeit von  $\text{KBr}_3$  und des als Nebenprodukt entstehenden BrCl bald begrenzt. Wärmetönung bei der Bildung aus  $\text{KBr} + \text{Br}_2$  (Gas) =  $\text{KBr}_3$  (gelöst) + 10900 cal., aus  $\text{KCl} + 2\text{Br}_2 = \text{KBr}_3 + \text{BrCl}$  ebenfalls +10900 cal., für KBr (fest) + 11500 cal. (Berthelot l. c.).

**Kaliumhypobromit**  $\text{KBrO}$ ; MG. 134,75; 100 Thle. enthalten 28,97 K, 59,18 Br, 11,85 O. Die bei Einwirkung von Br auf einen Ueberschuss von KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhaltene Flüss. enthält (im zweiten Falle neben  $\text{KHCO}_3$ )  $\text{KBrO}$ ; sie ist gelb, riecht dem Chlorkalk ähnlich, wirkt stark bleichend (entfärbt Lackmus und Indigo), wird durch Säuren (auch  $\text{CO}_2$ ) unter Br-Ausscheidung, durch  $\text{NH}_3$  unter N-Entwicklung zerlegt; mit überschüssigem Br gibt sie  $\text{KBrO}_3$  (Balard, J. pr. 4. 165; Löwig, Gmelin-Kraut I. 2. 326). Die bei der Reaktion:  $3\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{O}$  (gelöst) =  $3\text{KBrO}$  (gelöst) +  $3\text{KBr}$  (gelöst) entwickelte Wärme beträgt 57600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 28); bei der Wirkung von KOH-Lsg. auf Br-Wasser werden (auf 1 Mol. Br berechnet) 8940 cal. frei (Thomsen).

### Kaliumbromat.

$\text{KBrO}_3$ ; MG. 166,67; 100 Thle. enthalten 23,42 K, 47,855 Br, 28,725 O.

**Bildung und Darstellung.**  $\text{KBrO}_3$  bildet sich als Nebenprodukt bei der Bereitung von KBr (s. dieses). Zur Darstellung sättigt man eine konz. Lsg. von KOH mit Br, der grösste Theil des schwerlösl.  $\text{KBrO}_3$  scheidet sich dann alsbald aus. Durch Abdampfen oder Behandeln mit Alk. gewinnt man das übrige (Balard). Man leitet Cl in eine warme Lsg. von 1 Mol. KBr und ca. 6 Mol. KOH:  $\text{KBr} + 6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 = \text{KBrO}_3 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das hierbei entstehende Br oder  $\text{BrCl}$  wird durch Kochen entfernt. Aus der Lsg. wird  $\text{KBrO}_3$  wie bei voriger Methode abgeschieden. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren, bis die kochende Lsg. neutrales  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  weder trübt noch färbt (Stas, Prop. u. Atomg. 158).  $\text{KBrO}_3$  kann auch erhalten werden, wenn man  $\text{KClO}_3$  bei möglichst niedriger T. schmilzt, KBr in kleinen Portionen einträgt und vorsichtig erh., bis die Masse teigig geworden ist. Das gebildete  $\text{KBrO}_3$  kryst. aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Kämmerer) (misslingt leicht durch plötzliche Zersetzung von  $\text{KBrO}_3$ ).

**Eigenschaften.** Kryst. hexagonal (rhomboëdrisch), hemimorph ausgebildet (Marignac, A. Min. [5] 12. 60; J. 1857. 126; siehe ferner Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. 1855. 143; Marbach, P. A. 94. 412; J. 1855. 144). Kryst. aus der heissen Lsg. in Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten in Blättern (Balard), bei sehr langsamem Abkühlen der warmen Lsg. in vier- oder sechsseitigen Tafeln oder Rhomboëdern (Löwig). SG. 3,271 bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17,5^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), 3,218 (Topsoë), 3,323 bei  $19^\circ$  (Clarke und Storer, Am. Journ. of sc. a. arts [3] 14. 281; Ch. C. 1877. 785). Löslichkeit in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ : bei  $15^\circ$  6,58 (Rammelsberg, P. A. 52. 79; Berzelius, J. B. 22. 69), bei  $17,1^\circ$  5,83 Thle. (Pohl, A. W. 6. 595; J. 1851. 330), bei

0	20	40	60	80	100°
3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75 Thle. $\text{KBrO}_3$ .

Sied. der ges. Lsg.  $140^\circ$  (Kremers, P. A. 97. 5; J. 1856. 274). SG. der Lsgn. vom:

Prozentgeh.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SG.	1,009	1,016	1,024	1,031	1,039	1,046	1,054	1,062	1,070	1,079

(Kremers, P. A. 96. 2; J. 1855. 295; Gerlach, Fr. 8. 290). In Alk. sehr wösl. (Rammelsberg l. c.). Optische Refraktion von  $\text{KBrO}_3$  (in verd. Lsg.):  $\mu = 0,150$ . Mol.-Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) 25,1 (Doumer, C. r. 110. 41).

Wärmetönung bei der Bildung des kryst.  $\text{KBrO}_3$  aus den Elementen +84060 cal. (J. Thomsen), +87600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 27); Neutralisationswärme von  $\text{KOH}$  (gelöst) +  $\text{HBrO}_3$  (gelöst) 13780 cal. Wärmetönung bei Oxydation von  $\text{KBr}$  zu  $\text{KBrO}_3$  —11250 cal. (J. Thomsen), 11100 cal. (Berthelot), mit umgekehrtem Vorzeichen Zersetzungswärme von  $\text{KBrO}_3$ . Lösungswärme —9760 (J. Thomsen).

Beim Glühen zerfällt  $\text{KBrO}_3$  in  $\text{KBr}$  und  $\text{O}$ , bei langsamem Erhitzen wird zuletzt auch  $\text{Br}$  frei (Balard; Stas; Rammelsberg, Gmelin-Kraut II. 1. 71). Die Zersetzung wird oft durch heftiges Verknistern eingeleitet (vielleicht Zerfall in überbromsaures und bromigsaures Kali) Fritzsche, J. pr. 24. 285; Berzelius, J. B. 22. 134). Chlorwasser macht  $\text{Br}$  frei (Rammelsberg), namentlich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr (Potilitzin, Ch. C. 1887. 1219; siehe auch die entsprechende Zersetzung bei  $\text{NaBrO}_3$ , daselbst auch die Wirkung von  $\text{J}$ ). Die Lsg. zeigt das Verhalten der bromsauren Salze. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht ausser  $\text{S}$  und  $\text{HBr}$  auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Vitriolöl bewirkt unter heftigem Knistern (vielleicht von der anfänglichen Bildung eines der Unterchlorsäure entsprechenden Gases herrührend) Zerfall in  $\text{Br}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Löwig). Beim Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  zerfällt es in  $\text{Br}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{KNO}_3$  (Penny, J. pr. 23. 298). Siehe weitere Zersetzungen in Gmelin-Kraut (II. 1. 71). Durch Elektrolyse wird  $\text{KBrO}_3$  vollständig zu  $\text{KBr}$  reduziert (Pellagri, B. 8. 1358).

**Kaliumperbromat  $\text{KBrO}_4$ .** Wird nach Kämmerer (J. pr. 90. 190; J. 1863. 154) und Muir (Soc. [2] 12. 324; B. 7. 259) aus der wässerigen Säure durch  $\text{KOH}$  oder ein  $\text{K}$ -Salz kryst. gefällt; leichter als  $\text{KClO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; nach Muir isomorph mit  $\text{KClO}_4$  oder  $\text{KJO}_4$ . Wurde später nicht wieder erhalten.

## Kalium und Jod.

$\text{K}$  bildet mit  $\text{J}$  Kaliumjodid  $\text{KJ}$ , Trijodid  $\text{KJ}_3$  und Kaliumjodchlorid  $\text{KJCl}_4$ .

### Kaliumjodid.

#### J o d k a l i u m.

$\text{KJ}$ ; MG. 165,57; 100 Thle. enthalten 23,57  $\text{K}$ , 76,43  $\text{J}$ .

**Bildung und Darstellung.**  $\text{K}$  verbindet sich mit festem  $\text{J}$  schon in der Kälte bei geringem Druck, ebenso mit  $\text{J}$ -Dampf unter violetter Lichtentwicklung; beim Erhitzen von  $\text{J}$  mit  $\text{K}$  tritt Explosion ein (Sementini, Schw. 41. 164; Gmelin, Merz und Weith, B. 6. 1518).  $\text{J}$ -Dampf treibt aus glühendem  $\text{Kali O}$  aus. — Die zahlreichen Darstellungsmethoden von  $\text{KJ}$  gründen sich auf drei allgemeine Bildungsweisen: 1. Neutralisation von  $\text{HJ}$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$ ; 2. die



leichte Zersetzbarkeit von Sulfiden der Alkalien und alkalischen Erden durch J und die doppelte Umsetzung zwischen vielen Metalljodiden und KOH-Salzen (Karbonat, Sulfat) oder Kalihydrat; 3. die Bildung von KJ beim Lösen von J in Kalilauge:  $6\text{KOH} + 3\text{J}_2 = 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das gleichzeitig entstandene KJO<sub>3</sub> kann verhältnissmässig leicht zu KJ reduziert werden.

1. Die Neutralisation von HJ mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KHCO<sub>3</sub> empfiehlt sich zur Darstellung von KJ im Laboratorium. Das anzuwendende K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> muss durchaus frei von KCl sein, welcher Anforderung das aus Weinstein dargestellte allein entspricht; KHCO<sub>3</sub> dagegen kann aus gewöhnlichem gereinigtem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> genügend rein erhalten werden. (HJ wird am besten in der Weise bereitet, dass man H<sub>2</sub>S in H<sub>2</sub>O leitet, welches fein gepulvertes J suspendirt oder Jodjodkalium [KJ<sub>3</sub>] gelöst enthält, oder nach dem Verfahren von Pettenkofer [A. 138. 57; J. 1866. 138] durch Kochen von J, P und H<sub>2</sub>O.) Man wendet bei der Neutralisation vortheilhaft einen Ueberschuss an HJ an. Die Salzlsg. wird bei mässig hoher T. verdampft, bis KJ in Kryst. sich ausscheidet. Barbet Lartigne empfiehlt, J in die Lsg. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (oder KHCO<sub>3</sub>) zu schütten, gelinde zu erwärmen und H<sub>2</sub>S einzuleiten. Während der Reaktion entweicht CO<sub>2</sub>. Man filtr. am Ende von S ab, verdampft und lässt kryst. (s. Graham-Otto III. 1884. 94; ferner Strating, Répert. 15. 288; Béchamp, A. P. [2] 97. 49; Heusler [2] 93. 149).

2. Von den zahlreichen, auf doppelter Umsetzung beruhenden Darstellungsweisen finden die folgenden in der Technik Verwendung: a) Man stellt durch heftiges Glühen von Schwerspath mit C, Kolophonium u. dergl. ein C-haltiges Baryumsulfid dar und trägt davon so viel in H<sub>2</sub>O, welches J suspendirt enthält, ein, bis die durch Auflösen von J in BaJ<sub>2</sub> braun gefärbte Lsg. farblos geworden ist:  $\text{BaS} + \text{J}_2 = \text{BaJ}_2 + \text{S}$ . Darauf versetzt man die Flüss. mit gepulvertem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kocht kurze Zeit, filtr. und wäscht den Niederschlag von BaSO<sub>4</sub> sorgfältig aus:  $\text{BaJ}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KJ}$ . Die KJ-Lauge gibt beim Eindampfen Kryst. (Graham-Otto III. [1884] 98; Gmelin-Kraut II. 1. 57; Liebig, N. Tr. 18. [2] 259; Wittstock, P. A. 55. 428). Vorthelle der Methode: Die Anwendung des leicht rein zu beschaffenden K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die vollständige Wiedergewinnung des Ba (aus BaSO<sub>4</sub> wird durch Reduktion BaS regenerirt); die Laugen sind sehr rein und liefern porzellanartige Kryst. Nachtheile: Die nicht zu vermeidende H<sub>2</sub>S-Entwicklung bei der Verarbeitung des BaS und die bedeutende Schwierigkeit, den BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag genügend auszuwaschen. Die metallischen Beimengungen des BaS gehen leicht in die Kryst. von KJ über und färben sie bläulich (Schering, Ph. C. 20. 88; Ch. C. 79. 250). Die Darstellung von KJ aus Schwefelkalium (Vermischen einer Lsg. von J in Alk. mit wässriger K<sub>2</sub>S-Lsg.) ergibt ein S-haltiges und auch anderweit verunreinigtes Präparat (Taddei, J. Ph. 10. 279; Berzelius, J. B. 5. 95; Fau, J. Ph. 11. 403; Duflos, Berl. Jahrb. [2] 28. 211; Brandes und Schrader, Br. Arch. 16. 103; Gmelin-Kraut II. 1. 57). — b) Nach dem von Baup (J. Ph. 9. 37, 122; Répert. 13. 237; 14. 409) vorgeschlagenen Verfahren stellt man durch Vereinigung von J mit Fe unter H<sub>2</sub>O Eisenjodür und gegenwärtig daraus durch Eintragen von weiteren 1½ Thln. J (nach Fredeking) Eisenjodidjodür Fe<sub>3</sub>J<sub>8</sub> dar. Die filtr. grünliche Lsg. von Jodür, resp. die braune

von Jodürjodid wird mit einer Lsg. von  $K_2CO_3$  gefällt; im ersten Falle besteht der Niederschlag aus dem schwierig auszuwaschenden kohlensauren Eisenoxydul, im zweiten aus körnigem Eisenoxyduloxydhydrat ( $Fe_2O_3 + 4H_2O$ ), das sich schnell absetzt und wenig Lauge zurückhält. Verunreinigungen des so bereiteten KJ werden durch S-Gehalt der Lauge herbeigeführt (Schering l. c.). Abänderungen des Verfahrens: Liebig vermischt das Eisenjodür mit einer Lsg. von J in Kalilauge; die hierbei entstehende Jodsäure verwandelt das Eisenjodür in Jodürjodid. Darauf wird wieder mit  $K_2CO_3$  gefällt; der Niederschlag wandelt sich bei längerem Stehen in Oxyduloxydhydrat um (A. 100. 339; J. 1856. 318; A. 121. 225; Dietz, N. J. Ph. 18. 205; J. 1862. 71; Graham-Otto III. 1884. 96). Hesse zerlegt das Eisenjodür mit Kalkmilch und das hierbei entstandene  $CaJ_2$  mit  $K_2CO_3$  oder  $K_2SO_4$  (Ch. C. 1862. 174; J. 1862. 171). Analoge Verfahren unter Anwendung anderer Metalle als J-Ueberträger sind von Serullas (J. Ph. 14. 19, 55) (Jodantimon durch Kochen mit  $H_2O$  in Antimonoxyjodid übergeführt und dieses mit  $K_2CO_3$  zerlegt), Le Royer und Dumas (dieselbe Umsetzung mit  $ZnJ_2$ ) angegeben worden (s. auch Hermann und Wendt, Répert. 44. 117, 122). Serullas stellte auch durch Behandeln von Antimonkalium (durch Schmelzen von geröstetem Brechweinstein erhalten) mit alkoholischer J-Lsg. KJ dar (A. ch. 20. 163; s. auch Gmelin-Kraut II. 1. 57). Nach einer auch technisch verwertbaren Methode von Langbein (B. 7. 765) wird Kupferjodür  $Cu_2J_2$  (aus der Mutterlauge des Chilisalpeters zu gewinnen) unter  $H_2O$  (das mit  $H_2SO_4$  angesäuert) durch  $H_2S$  in  $Cu_2S$  und HJ zerlegt, die Lsg. durch Kaliumtrijodid von  $H_2S$  befreit und die geklärte Flüss. mit  $K_2CO_3$  oder  $KHCO_3$  neutralisirt. Aehnliche, nur zur Darstellung im Kleinen geeignete Verfahren sind die von Liebig (A. 121. 222; J. 1862. 69), Wagner (W. J. 1862. 260) und Pettenkofer (A. 121. 225; J. 1862. 70); sie beruhen auf der gegenseitigen Umsetzung von  $BaJ_2$  und  $CaJ_2$  mit  $K_2CO_3$  oder  $K_2SO_4$ . Die Jodide von Ba und Ca werden durch Neutralisation von HJ (nach Pettenkofer dargestellt, s. o.) mit den entsprechenden Karbonaten oder Hydroxyden oder aus schwefligsaurem Baryt, Jod und Aetzbaryt (Wagner) erhalten. Wird  $K_2SO_4$  zur Fällung benutzt, so ist es nur unter Anwendung von Alk. möglich, ein sulfatfreies Präparat zu erhalten.

3. Die Lsg. von J in Kalilauge gibt beim Abdampfen ein Gemenge von KJ mit  $KJO_3$ . Die Reduktion des letzteren Salzes wird nach folgenden drei Methoden ausgeführt, von denen die zweite Verwendung in der Technik findet: a) Durch blosses Erhitzen, bis kein O mehr entweicht (Le Royer und Dumas; Schindler, Mag. Pharm. 190; 25. 55; Berzelius, J. 10. 134; Reimann, Mag. Pharm. 23. 89). Die Zersetzung ist erst nach langdauerndem Glühen vollständig; allzu starkes Erhitzen wirkt schädlich, indem J entweicht und dann der Rückstand alkalisch reagirt; bei höherer T. kann auch Verlust durch Verdampfen von KJ eintreten. — b) Man glüht das Gemenge der beiden Salze mit Kohlenpulver (ein Zehntel bis ein Achtel vom Gewicht des Salzes):  $2KJO_3 + 3C = 2KJ + 3CO_2$ . Die übrig bleibende Salzmasse wird in  $H_2O$  gelöst, die Lsg. filtr., wenn nöthig mit HJ neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Anwendung der Kalilauge ist unbequem (namentlich, insofern sie erst bereitet werden muss), der Ver-



brauch an Brennmateriel für den Schmelzprozess bedeutend, so dass diese Methode wenig lohnt (Schering l. c.). — c) Man leitet  $H_2S$  in die Lsg., bis bleibender Geruch auftritt, filtr. von S ab und neutralisirt mit HJ oder KOH (Turner, Edinb. med. J. 84, 20; Berzelius, J. B. 7, 148). Verunreinigung des KJ mit S (der es gelb färbt) ist dabei nicht zu verhindern (Schindler l. c.). Fuchs (D. 170, 251; J. 1865, 162) stellt KJ dar, indem er eine Lsg. von 75 Thln.  $K_2CO_3$  mit 100 Thln. J und 50 Thln. Fe erw., bis alle  $CO_2$  entweichen, verdampft und weiter zur schwachen Rothglut erh.; der wässrige Auszug reagirt alkalisch und wird mit HJ neutralisirt (s. Pellagri, B. 8, 1357, der auch Reduktion von  $KJO_3$  durch den elektrischen Strom [Eisen-Kupferpaar] angibt). Morse und Burton (Ch. C. 1888, 1165) empfehlen die Reduktion mit einem Zn-reichen Amalgam, es entsteht dabei  $Zn(OH)_2$ . Vitali (B. 9, 584) leitet HJ in die Lsg. und dampft zur Krystallisation ein, wobei J-Dämpfe etweichen; etwa zurückgebliebenes freies J wird mit  $CS_2$  ausgezogen.

J findet sich (in Verbindung mit Na etc.) im Kelp und Varec und kann daraus als KJ gewonnen werden. Nach dem älteren Verfahren (von Sonstadt, Ch. N. 26, 183; Ch. C. 1872, 54) wird in die Kelpmutterlauge Cl geleitet und  $KClO_3$  und  $KMnO_4$  zugemischt, so viel bis alles J in Jodat übergeführt ist oder sich als solches ausgeschieden hat. Im ersten Falle wird die Lsg. mit Ba-Salzen gefällt, der Niederschlag mit  $K_2SO_4$  erh. und das aus dem Filtr. erhaltene  $KJO_3$  durch Schmelzen zersetzt, im zweiten das J in KOH gelöst und weiter, wie unter 3. angegeben, verfahren. Nach einer neueren Methode von Allary und Pellieux (Bl. [N. S.] 34, 627; Ch. C. 1881, 34) wird die (nach Abscheidung von KCl und  $K_2SO_4$  zurückgebliebene) Mutterlauge eingedampft, durch Rösten entschwefelt; der Rückstand enthält, nachdem er gelöst und wieder verdampft ist, 50% Jodid, das mit Alk. ausgezogen wird; es besteht aus etwa 35% KJ und 65% NaJ. Zur Umsetzung des letzteren in KJ behandelt man mit Lsgn. von  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  in bestimmten Konzentrationsverhältnissen und leitet gleichzeitig  $CO_2$  ein:  $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$  und  $2Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$ . Die Produkte der Umsetzung sind ein Niederschlag von  $NaHCO_3$  und eine Lsg. von KJ, die wenig  $NaHCO_3$  enthält; letzteres wird durch HCl in NaCl übergeführt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren gewinnt man ziemlich reines KJ; beim Extrahiren mit Alk. und Verdunsten erhält man es völlig rein.

Prüfung auf Verunreinigungen. Je nach der Darstellungsweise kommen als Verunreinigung besonders  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KJO_3$  oder KCl vor. Die Chloride und Sulfate sind mittelst der gewöhnlichen analytischen Methoden leicht zu entdecken (durch Silbernitrat und Ammoniak, resp. Barytsalze und Alk.), ebenso die Karbonate. Jodsäure gibt sich bei Zusatz einer Säure (HCl, verd.  $H_2SO_4$ , Weinsäure) durch die Braunfärbung der Lsg. oder Blaufärbung von Stärkelsg. zu erkennen (HJ und  $HJO_3$  werden frei und reagiren mit einander nach der Gleichung:  $5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2$ ) (Seaulan, Phil. Mag. J. 17, 316; Berzelius, J. 21, 122; Schering, Ch. C. 1871, 679; Beckurts und Freitag, B. 19, 4150; Ph. C. 27, 231). Ueber Prüfung auf KBr s. Simon (Répert. 65, 200); Moullard



(J. Chim. méd. [3] 3. 591); van Malckebeke (J. Pharm. d'Anvers 1872; Ch. C. 1872. 586). Das aus Pb-haltigem J dargestellte KJ ist oft ebenfalls von Pb verunreinigt; die Abscheidung desselben kann nur aus der verd. Lsg. durch  $H_2S$  bewirkt werden (Schering, B. 12. 156a). Die Prüfung auf Nitrate wird nach Schierholz (Ph. Z. 35. 427; Ch. C. 1890. 2. 473) in der Weise ausgeführt, dass man  $SO_2$  in die Lsg. des Jodkaliums mit  $CuSO_4$  einleitet; alles J wird als  $Cu_2J_2$  abgeschieden, so dass das Filtr. in gewöhnlicher Weise mit Eisenvitriol und  $H_2SO_4$  auf  $HNO_3$  geprüft werden kann. Zur Werthbestimmung von Jodkalium ist empfehlenswerth die Methode von Maroseau (J. Ph. 18. 302; s. auch Kaspar, A. P. [3] 16. 298; Ch. C. 1881. 744), auf den Reaktionen beruhend: 1 Mol.  $HgCl_2$  und 4 Mol. KJ geben eine Lsg. von  $HgJ_2$ , 2 KJ, welche durch den geringsten Ueberschuss von  $HgCl_2$  unter Abscheidung von rothem  $HgJ_2$  zersetzt wird:  $HgCl_2 + 4KJ = HgJ_2 + 2KJ + 2KCl$  und  $HgCl_2 + HgJ_2 + 2KJ = 2HgJ_2 + 2KCl$ . Die Bestimmung geschieht titrimetrisch mit einer Normal- oder Zehntel-Normallsg. von  $HgCl_2$ . Von anderen maassanalytischen Methoden sind erwähnenswerth die von Falières, die auf der folgenden Reaktion beruht:  $2KJ + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$  (J mit Natriumhyposulfitlsg. titirt) und die Titration mit  $KMnO_4$  (Meyer, B. 19. 118). Gewichtsanalytisch kann J durch Fällen mit  $PdCl_2$  bestimmt werden (s. Graham-Otto III. 1884. 101; Flückiger, N. Repert. Pharm. 22. 68; Ch. C. 1873. 232; Biltz, A. Ph. [3] 5. 145; Meyer l. c.).

**Eigenschaften.** Durchsichtige oder porzellanartige harte Würfel (die leicht nach der Fläche spaltbar); aus J-haltigen Laugen kryst. es in Octaëdern. Das porzellanartige KJ zeigt häufig Verzerrungen (Erlenmeyer). Nach Mohr (N. Repert. Pharm. 10. 145; J. 1861. 139) enthalten die undurchsichtigen Kryst.  $K_2CO_3$ ; nach Wittstein (Pharm. Viertelj. 10. 596; J. 1861. 139) sind aber auch Kryst. von reinem KJ undurchsichtig, wenn sie in der Wärme oder aus konz. Lsg. angeschossen; dagegen können auch durchsichtige und glänzende Kryst. viel  $K_2CO_3$  enthalten (Erlenmeyer, Z. 1861. 544; J. 1861. 140). Aus etwas alkalischen Lsgn. ist KJ in langen Nadeln erhalten worden (Warington, Soc. 5. 136; J. 1852. 358). Ueber optische Eigenschaften s. Topsoë und Christiansen (A. ch. [5] 1. 5). Geschmack scharf salzig. Schmilzt nach Braun (P. A. 154. 390) bei  $606^\circ$ , nach Carnelley (Soc. 33. 275) bei  $639^\circ$  oder (Soc. 29. 489) bei  $634^\circ$ , nach V. Meyer und Riddle (B. 26. 2443) bei  $623^\circ$ ; es erstarrt nach Carnelley (l. c.) bei  $622^\circ$  zu einer perlgänzenden Krystallmasse (Gay-Lussac, Gilb. 19. 26), verdampft bei mässigem Glühen an freier Luft, schwieriger in einer Glasröhre (Schindler; Bunsen, A. 138. 264; J. 1866. 766). MG. aus der D. nach Dewar und Scott (Ch. N. 40. 293; Ch. C. 1880. 83)  $169,8$ . SG. sehr verschieden gefunden:

Boullay	Schröder	Joule u. Playfair	Filhol	Buignet	Karsten	Schiff
3,091	3,079	3,059	3,056	2,97	2,9084	2,85

im Mittel 3,051; nach Clarke (Constants of nature) 3,070; bei  $0^\circ$  3,076, beim S. 2,497 (Quineke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35).

KJ zerfliesst nur an sehr feuchter Luft oder bei Gehalt an zerflüsslichen Salzen ( $K_2CO_3$ , NaJ).

Löslichkeit in 100 Thln. H<sub>2</sub>O:

Mulder (Scheik. Verh. 1864. 61)				de Coppet (A. ch. [5] 30. 417; Ch. C. 1884. 392)			
T.	Löslich- keit	T.	Löslich- keit	T.	Löslich- keit	T.	Löslich- keit
0	127,9	50	168	-22,65	107,2	45,75	163,6
5	132,1	60	176	-11,53	116,3	55,05	169,1
10	136,1	70	184	0,0	126,1	65,0	178,3
15	140,2	80	192	9,55	133,7	74,75	185,6
20	144,2	90	201	12,9	137,9	86,35	194,6
30	152,3	100	209	21,05	143,3	110,2	216,1
40	160	110	218	29,1	149,6	120,0	221,0
				37,3	156,7		

Vereinzelte Angaben: Löslichkeit bei 0°: 126,6 (Kremers, P. A. 97. 15; J. 1856. 274), 127,9 (Gerardin).

	Baup	Gay-Lussac	Mulder	Legrand	Gerardin
Löslichkeit bei Sied.	120	120	118,4	117	117°
	221	222,2	222,6	223,58	223,6

Die Löslichkeit steigt proportional der T. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 145; J. B. 1865. 64); de Coppet (l. c.) berechnete aus seinen Versuchen die Gleichung:  $S = 126,23 + 0,8088 t$  (zwischen -22 und 120°). Nach Étard (Ch. C. 1884. 581) erfährt die Löslichkeitskurve unterhalb 0° eine Krümmung (wie auch bei KBr) (entgegen den Angaben de Coppet's). Ueber das Verhalten von KCl und KJ in gemeinschaftlicher Lsg. s. v. Hauer (A. W. 53. [2] 221; J. pr. 98. 137; J. 1866. 58); Rüdorff (P. A. 148. 462; B. 6. 484); Gmelin-Kraut (II. 1. 82).

## SG. der wässerigen KJ-Lsgn.:

Schiff (A. 108. 340) bei 21°		Kremers (P. A. 96. 62; 108. 15; J. 1855. 295; 1859. 49)			
Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.
5	1,038	5	1,038	35	1,331
10	1,079	10	1,078	40	1,396
15	1,123	15	1,120	45	1,469
20	1,171	20	1,166	50	1,546
30	1,279	25	1,218	55	1,636
45	1,483	30	1,271	60	1,734

Ueber Volumveränderungen der KJ-Lsgn. zwischen 0 und 100° s. Kremers (P. A. 108. 115). Gefrierpunkterniedrigung für 1 g KJ in 100 g H<sub>2</sub>O 0,212° (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20); den gleichen Werth fand Raoult (C. r. 98. 510); also die molekulare Gefrierpunkterniedrigung (M.A.) 35,2. 140 Thle. KJ in 100 Thln. H<sub>2</sub>O gelöst erniedrigen die T. von 10,8° bis -11,7° (Rüdorff, B. 2. 69).



Auch Alk. löst KJ. 100 Thle. absoluter Alk. lösen bei  $13,5^{\circ}$  2,5 Thle. KJ, in höherer T. ist die Löslichkeit bedeutend grösser; 100 Thle. Alk. vom SG. 0,85 lösen bei  $12,5^{\circ}$  18 Thle. (Baup). Löslichkeit in Alk. vom SG. bei 0 bis  $18^{\circ}$  (Gerardin; Gmelin-Kraut II. 1. 60):

d =	0,9904	0,9851	0,9726	0,9665	0,9528	0,9390	0,9088	0,8464	0,8322
	130,5	119,4	100,1	89,9	76,9	66,4	48,2	11,4	6,2

Spez. Wärme des festen KJ 0,0819 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243), für eine Lsg. mit 1 Mol. KJ in 200  $H_2O$  bei  $18^{\circ}$  0,950 (J. Thomsen); für Lsgn. mit 2 Äquivalenten KJ und:

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. $H_2O$	
Spez. Wärme	0,7153	0,8301	0,9063	} zwischen 20 und $51^{\circ}$ ,
Mol.-Wärme	881	1770	3563	
Spez. Wärme	0,8760	0,9280	0,9596	} zwischen 16 und $120^{\circ}$
Mol.-Wärme	891	1779	3566	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 80130 cal. (J. Thomsen). Neutralisationswärme von HJ (gelöst) und KOH (gelöst) zu KJ (gelöst) 13580 cal., von HJ (fest) und KOH (fest) zu KJ (fest) 41300 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104, 501). Lösungswärme —5110 cal. (J. Thomsen), —5320 cal. (Berthelot); sie variiert (bei einer Lsg. von 1 Mol. KJ in 200  $H_2O$ ) für verschiedene T. nach der Gleichung:  $-5180 + 36(t - 15)$  cal. (Berthelot und Ilsvay, Arch. [5] 29. 302).

KJ wird durch Hitze und chemische Agentien leichter angegriffen als KCl und KBr. Erh. man es bei Luftzutritt bis auf  $230^{\circ}$ , so bilden sich Spuren  $KJO_3$ , beim Schmelzen an der Luft verliert es J und reagiert dann alkalisch (Petterson, Fr. 9. 362; J. 1870. 301). Beim Glühen in trockener Luft beträgt der Gewichtsverlust etwa 0,006, in feuchter 0,015 bis 0,020. Trockenes  $O_3$  wirkt auf trockenes KJ nicht ein (Engler und Nasse, A. 154. 215; J. 1870. 210). Beim Glühen mit  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SO_3$ , anderen Säuren, Thon, auch  $Fe_2O_3$  (Guyot, Journ. Pharm. Chim. [5] 12. 252; Ch. C. 1885. 806) bei Luftzutritt bilden sich die entsprechenden K-Salze und J entweicht (Vogel, J. pr. 22. 144; Schönbein, P. A. 78. 517; Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531; H. Schulze, J. pr. 129. 407).  $Cr_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $As_2O_5$  und andere Säureanhydride zersetzen KJ auch bei Luftabschluss (H. Schulze l. c.). Im  $CO_2$ -Strome verliert (feuchtes) KJ bei  $100^{\circ}$  HJ (ist  $KJO_3$  anwesend, so wird auch J frei) (Papasogli, Gaz. chim. 1881. 277; B. 14. 2303); beim Schmelzen in  $CO_2$  entstehen auch Spuren von  $KJO_3$ . H., über schmelzendes KJ geleitet, macht nur J frei (Petterson l. c.). Wasserdampf treibt in der Glühhitze HJ aus und es bleibt ein alkalischer Rückstand (Schindler, Mag. Pharm. 31. 33). Geht beim Schmelzen mit  $KClO_3$  fast vollständig, beim Erhitzen mit  $KNO_3$ , BaO oder  $BaO_2$  zum kleinen Theil in  $KJO_3$  über (Henry, J. Ph. 18. 345). Die Lsg. von KJ bleibt bei Abwesenheit von  $O_3$  (das alkalische Reaktion hervorruft) an der Luft neutral (Houzeau, C. r. 46. 89; J. 1858. 60; Payen, A. ch. [4] 6. 221; J. 1865. 162). Wasserstoffsperoxyd macht die Lsg. ebenfalls



alkalisch, wobei J sich ausscheidet (Weltzien, A. 138. 134; J. 1866. 106; Schöne, B. 7. 1696). Aus der Lsg. fällt Cl zuerst J (wobei 26,21 Cal. sich entwickeln, J. Thomsen); ein Ueberschuss von Cl bringt J wieder zum Verschwinden, indem sich Chlorjod-Chlorkalium bildet (Filhol). ClJ erzeugt KCl und J (Hannay, Bl. [2] 20. 495). Ebenso wie Cl machen auch rauchende  $\text{HNO}_3$  und salpetrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  J frei. Die Dämpfe  $\text{H}_2\text{O}$ -freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzen KJ in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  und J (H. Rose, P. A. 38. 121). Rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt J,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , im Rückstand findet sich (neben primärem Kaliumsulfat) ein Gemenge von S und Jodschwefel. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet in der Kälte kein  $\text{H}_2\text{S}$ , wohl aber noch J aus (Diesel, A. Ph. [2] 49. 272; Wackenroder l. c. 49. 275; J. 1847. 48, 380). Die Zersetzung durch siedende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann nach Jackson (Ch. N. 47. 277; Ch. C. 1883. 470) in zwei Reaktionen verlaufen: Ist  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Ueberschuss, so erfolgt die Reaktion:  $2\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{J}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ist gerade so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhanden, als dem KJ entspricht, so erfolgt die Reaktion:  $8\text{KJ} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} + 8\text{KHSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ueber die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Gegenwart von Metallsalzen s. Vitali (T'Orosi 12. 225; Ch. C. 1889. 2. 398). Andere Säuren,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  etc., machen wie die vorigen J frei (Wackenroder). Berthelot gibt an (A. ch. [5] 4. 34), dass bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  in dem Verhältniss:  $\text{KJ} + 1,04\text{HCl}$  und  $\text{KJ} + 1,03\text{HBr}$  KJ zum Theil in KCl resp. KBr übergeführt wird, so dass  $0,87\text{KJ} + 0,13\text{KCl}$  bezüglich  $0,62\text{KJ} + 0,38\text{KBr}$  nach Beendigung der Reaktion vorhanden sind. Kaliumpermanganat oxydirt KJ zu  $\text{KJO}_3$ . Ueber das Verhalten gegen  $\text{SO}_2$  etc. s. Gmelin-Kraut II. 1. 58, 59.

Anwendung. KJ findet in der Medizin und besonders in der Photographie Anwendung.

**Kaliumjodchlorid**  $\text{KJCl}_4$ , Chlorjod-Chlorkalium ( $\text{KCl}.\text{JCl}_3$ ) wird beim Vermischen der warmen Lsg. von  $\text{HCl}$  mit  $\text{JCl}_3$  oder beim Einleiten von Cl in die mit J gemischte Lsg. von KCl erhalten; ferner aus KJ beim Versetzen der warmen Lsg. (in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit etwas  $\text{HCl}$  und Sättigen mit Cl (s. bei KJ). Beim Erkalten scheiden sich die Kryst. aus. Einfach jodsaures Kali ( $\text{KJO}_3$ ), bei 40 bis 50° in 8 Thln.  $\text{HCl}$  von 1,176 SG. gelöst, gibt beim langsamen Erkalten Kryst. dieser Verbindung:  $\text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}.\text{JCl}_3 + \text{Cl}_2$ . Glänzende, goldgelbe Kryst., anscheinend schief-rhombische Säulen, welche nach Chlorjod riechen, ätzend schmecken und die Haut angreifen. An der Luft verliert das Salz schnell seine Farbe und wird undurchsichtig. Beim Erhitzen entwickeln sich  $\text{JCl}_3$ ,  $\text{JCl}$ , J und Cl, es hinterbleibt KCl.  $\text{H}_2\text{O}$  löst es unter Bildung von KCl und  $\text{KJO}_3$ . Durch Ae. wird  $\text{JCl}_3$  extrahirt (Filhol, J. Ph. 25. 433, 506; Gmelin-Kraut II. 1. 82).

**Kaliumtrijodid**, Dreifach-Jodkalium  $\text{KJ}_3$ ; MG. 418,65. Bildung und Darstellung. Eine Lsg. von KJ in  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. löst J um so reichlicher, je konzentrierter die Lsg. von KJ, zu einer schwarzbraunen, metallglänzenden, im durchfallenden Lichte tief dunkelroth erscheinenden Flüss. Beim Verdampfen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheiden sich

glänzende, J-ähnliche Prismen der Verbindung ab (Johnson, Ch. N. 34. 222; B. 9. 1804). Sie haben ein SG. von 3,498, schmelzen bei  $45^{\circ}$  (Johnson, Soc. 1877. 1. 249; B. 10. 297) und können aus Alk. umkryst. werden. Löslichkeit von J in KJ-Lsg. mit dem Prozentgehalt p bei  $7^{\circ}$  (nach Dossios und Weith, Z. [2] 5. 379; J. 1869. 220):

p	L	SG. der KJ <sub>3</sub> -Lsg.	p	L	SG. der KJ <sub>3</sub> -Lsg.
1,802	1,173	1,0234	8,668	7,368	1,1382
3,159	2,303	1,0433	10,036	8,877	1,1637
4,628	3,643	1,0668	11,034	9,949	1,1893
5,935	4,778	1,0881	11,893	11,182	1,211
7,201	6,037	1,1112	12,643	12,060	1,2293

Die Lsg. von 100 Thln. KJ in 200 Thln. H<sub>2</sub>O löst 153 Thle. J (2 At.). Die KJ<sub>3</sub>-Lsg. verliert beim Kochen oder an der Luft das aufgenommene J (Gay-Lussac); vollständig geht das J erst aus der trockenen Substanz bei Schmelzhitze fort (Girault, J. Ph. 27. 390). Durch H<sub>2</sub>O wird die wässrige Lsg. wie das feste Salz leicht unter Abscheidung der Hälfte des aufgenommenen J zersetzt; beim Durchleiten von Luft, Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, Ae., Chloroform dieser Lsg. alles J entzogen (Dossios und Weith l. c.; Baudrimont, C. r. 51. 827; J. 1860. 94). Mit Bleiessig oder Hg fallen J-Verbindungen (Dossios und Weith; Piffard, Ch. N. 3. 51; J. 1861. 40; Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347; J. 1870. 235; Guyard, Bl. [N. S.] 31. 297; Ch. C. 1879. 386). Die alkoholische Lsg. wird durch Schwefelkohlenstoff nicht zersetzt. Aus einer alkoholischen CuJ<sub>2</sub>-Lsg. fällt durch alkoholische KJ-Lsg. unter KJ<sub>3</sub>-Bildung Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (Jörgensen l. c.). Demnach ist die alkoholische Lsg. beständiger als die wässrige (s. auch Gmelin-Kraut II. 1. 61).

Ueber Kaliumhypoiodit s. bei Kaliumjodat (KJO<sub>3</sub>) (Berthelot).

**Kaliumjodit (?) KJO<sub>2</sub> (?).** Werden gleiche molekulare Mengen J und KOH in H<sub>2</sub>O gelöst und zur Trockne verdampft (ohne bis zur Entwicklung von O zu erh.), so werden aus der Lsg. des Rückstandes grosse Kryst. von eigenthümlicher Ausbildung erhalten. Mit H<sub>2</sub>O zersetzen sie sich in HJO<sub>3</sub> und KJ, Alk. entzieht ihnen KJ, Kaliumjodat (KJO<sub>3</sub>) zurücklassend (Reimann, Mag. Pharm. 23. 89; Gmelin-Kraut II. 1. 61).

### Kaliumjodat.

KJO<sub>3</sub>; MG. 213,45; 100 Thle. enthalten 18,285 K, 59,28 J, 22,435 O.

**Bildung und Darstellung.** Die mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KOH neutralisirte heisse Lsg. von HJO<sub>3</sub> scheidet beim Erkalten das Salz aus



(Millon). Das bei der Bereitung von KJ aus J und KOH als Nebenprodukt entstehende  $\text{KJO}_3$  kann nach dem Abdampfen der Lsg. zur Trockne durch Alk. (vom SG. 0,81) vom KJ getrennt werden (Gay-Lussac). Nach Berthelot (A. ch. [5] 13. 20) bildet sich zuerst Kaliumhypoiodit (unter geringer Wärmeabsorption), das (unter Wärmeentwicklung) sogleich in KJ und  $\text{KJO}_3$  zerfällt. KJ wird leicht zu  $\text{KJO}_3$  oxydirt: 1. durch Schmelzen mit  $\text{KClO}_3$ . Man trägt in geschmolzenes KJ allmählich  $1\frac{1}{2}$  Thle.  $\text{KClO}_3$  ein oder erh. ein Gemenge aus gleichen Mol. beider; es hinterbleibt ein schwammiges Gemenge von  $\text{KJO}_3$  und KCl. Aus der heissen wässerigen Lsg. kryst. beim Erkalten  $\text{KJO}_3$ , das durch Alk. gereinigt wird (Henry, J. Ph. 18. 345; Schw. 65. 442; Stas, Atomg. u. Prop. 1867. 113). 2. Durch Cl bei fortgesetztem Einleiten, wenn die Flüss. durch zeitweiliges Zugeben von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutral gehalten wird (Graham-Otto III. 1884. 118). 3. J verdrängt Cl aus  $\text{KClO}_3$ . Man erwärmt J (80 Thle.),  $\text{KClO}_3$  (60 Thle.), 0,5 Thle.  $\text{HNO}_3$  (die auch durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HJO}_3$  ersetzt werden kann), gelöst in 400 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das zunächst entstehende Cl wirkt auf  $\text{H}_2\text{O}$  und J, so dass  $\text{HCl}$  und  $\text{HJO}_3$  entstehen (Alberti und Vanuccini, Nuovo Cimento, Ser. II, T. 2. 59; B. 3. 205). Nach Stas (l. c. 114) wird so dargestelltes  $\text{KJO}_3$  an der Luft gelb. Besser sättigt man  $\text{H}_2\text{O}$ , das J suspendirt enthält, mit Cl, fügt auf 1 At. J 1 Mol.  $\text{KClO}_3$  zu und erw.; es entsteht hierbei zuerst JCl, das mit  $\text{KClO}_3$  reagirt:  $\text{JCl} + \text{KClO}_3 = \text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$ . Beim Erkalten der Lsg. kryst.  $\text{KJO}_3$  (Henry, B. 3. 893; J. 1870. 251).  $\text{KJO}_3$  kann ferner dargestellt werden, indem man J in überschüssige  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. einträgt und im Wasserbade erh. Die Reaktion geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich:  $5\text{KMnO}_4 + 3\text{J} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{KJO}_3 + 2\text{KOH} + 5\text{MnO}_2$  (Soltsien, Ch. C. 1888. 29). Auch durch Wechselersetzung zwischen  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  und einer äquivalenten Menge  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kann es leicht erhalten werden (Stevenson, Ch. N. 86. 201; Ch. C. 1878. 2).

Eigenschaften. Kleine, harte Kryst. des regulären Systems. kryst. bei  $100^\circ$  in milchweisen Würfeln (Ditte, A. ch. [4] 21. 47; J. 1870. 254; Marignac, A. Min. [5] 9. 34; J. 1856. 297; Gmelin-Kraut II. 1. 62). Giftig (Melsens, A. ch. [4] 25. 157; Ch. C. 1872. 558). SG. 3,979 bez. auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17,5^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), nach Ditte 2,601 (?), Clarke 3,89 (Const. of nat. I; Sill. Am. J. [3] 14. 281; J. 177. 43). Schmilzt bei  $560^\circ$  unter partieller Zersetzung, wobei auch J ausgeschieden wird (Carnelley und Williams, Soc. 33. 281). Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bei:

0	20	40	60	80	100°
3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75

(Kremers, P. A. 97. 5; J. 1856. 274).

Nach Gay-Lussac löst sich 1 Thl.  $\text{KJO}_3$  in 13 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14^\circ$ , nach Pohl (A. W. 6. 595) lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $17,5^\circ$  5,83, nach Rammelsberg bei  $15^\circ$  6,58 Thle. Sied. der ges. Lsg.  $102^\circ$  (Kremers l. c.). SG. der Lsgn. bei Prozentgehalt:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,010	1,019	1,027	1,035	1,044	1,052	1,061	1,071	1,080	1,090

(Kremers, P. A. 96. 52; J. 1855. 295; Gerlach, Fr. 8. 290).



KJ-haltiges  $H_2O$  löst  $KJO_3$  leichter als reines (Girault), ein Doppelsalz kann aus der Lsg. nicht erhalten werden (Ditte). In Alk. unlös. Optische Refraktion der verd. Lsg.:  $\mu = 0,106$ ; Molekularrefraktion ( $\mu$ . M.) = 22,8 (Doumer, C. r. 110. 41).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen in festem Zustande 124490 cal. (J. Thomsen), 123900 cal. (Berthelot); ebenso, aber aus gasförmigem J 129300 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 20). Neutralisationswärme von KOH (gelöst) und  $HJO_3$  (gelöst) 13810 cal. (J. Thomsen); für Lsgn. von 1 Äquivalent in 1 l bei  $13^\circ$  14300 cal., für Lsgn. von 1 Äquivalent in 4 l ebenfalls bei  $13^\circ$  14250 cal. (Berthelot l. c.). Bei der Oxydation von KJ zu  $KJO_3$  auf trockenem Wege werden nach J. Thomsen 44360 cal. frei (die Zersetzung von  $KJO_3$  [fest] zu KJ [fest] und O erfordert nach Berthelot 44100 cal.), in der Lsg. 42600 cal. (J. Thomsen). Zersetzungswärme unter gleichen Verhältnissen nach Berthelot —43400 cal. Lösungswärme —6780 cal. (J. Thomsen), für das Gewichtsverhältniss: 1 Thl.  $KJO_3$  und 40 Thle.  $H_2O$  ist sie bei  $12^\circ$  —6050 cal.; eine Lsg. von 1 Äquivalent in 2 l absorbiert beim Verdünnen mit dem gleichen Vol.  $H_2O$  bei  $13^\circ$ : 360 cal. (Berthelot). Ueber die Wärmetönung bei der Einwirkung von J auf KOH und ihre Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss beider siehe Berthelot (l. c.).

Wird bereits beim Schmelzen zersetzt, die Zersetzung ist aber erst bei höherer T. vollständig; es bleibt KJ zurück (Gay-Lussac), nach Herzog (A. P. 14. 90) und Carnelley wird J frei, dagegen entsteht kein überjodsaures Salz (Rammelsberg, P. A. 137. 305; B. 2. 147). Mit Braunstein oder Graphit gemengtes  $KJO_3$  wird schon unterhalb des S. in J, O und  $K_2O$  zerlegt (Schönbein, Pharm. Viertelj. 6. 451; J. 1857. 63). Cl und Br wirken auf die Lsg. ganz analog wie Br und J auf  $KClO_3$  (Potilitzin, Ch. C. 1887. 1219). Die übrigen Zersetzungen siehe bei Jodsäure; über Einwirkung von P Polacci (J. pr. [2] 9. 47).

Aus heisser, verd.  $H_2SO_4$  kryst.  $2KJO_3 + H_2O$  in rhombischen, durchsichtigen Prismen. Sie schmelzen beim Erhitzen und werden bei  $100^\circ$  wasserfrei (Ditte, A. ch. [4] 21).

Einfachsaures Kaliumjodat  $KHJ_2O_6$ ; MG. 388,87; 100 Thle. enthalten 10,04 K, 65,08 J, 34,88 O.  $HJO_3$ , zur Hälfte mit KOH neutralisirt, gibt Kryst. dieses Salzes (Millon, Ditte, A. ch. [3] 9. 407); ebenso entsteht es beim Vermischen einer heiss ges. Lsg. von  $KJO_3$  mit der entsprechenden Menge  $HJO_3$ . Aus der mit HCl versetzten wässerigen Lsg. von  $KJO_3$  fällt beim Zusatz von Alk. ein Niederschlag des sauren Salzes (Serullas, A. ch. 22. 181; 43. 144; 45. 59); es kryst. aus der Lsg. von  $KJO_3$  in kochender verd.  $HNO_3$  (Ditte). Die Lsg. des Doppelsalzes mit KCl (s. unten) in viel  $H_2O$  scheidet es bei freiwilliger Verdunstung (bei  $25^\circ$ ) ab (Serullas). Ferner entsteht es beim Eintragen von J in eine Lsg. von  $KClO_3$ , wobei nicht, wie Millon angibt, einfache Ersetzung des Cl durch J stattfindet, sondern Reaktion nach der Gleichung:  $10KClO_3 + 6J_2 + 6H_2O = 6KHJ_2O_6 + 4KCl + 6HCl$ ; beim weiteren Eindampfen entwickelt sich Cl neben Chlorjod nach der Gleichung:  $KHJ_2O_6 + 8KCl + 12HCl = 9KCl + 6H_2O + JCl + JCl, HCl + 4Cl_2$ . Zur Einleitung der Reaktion ist eine kleine Menge freier

Säure nöthig. Eine neutrale Lsg. wird durch J braun gefärbt und erfährt erst nach längerem Erhitzen Umwandlung im Sinne der ersten Gleichung (Basset, Soc. 57. 766; Ch. N. 62. 97; Ch. C. 1890. [2] 540).

Eigenschaften. Kryst. in drei verschiedenen Formen. Die erste gehört dem rhombischen System an (dicke Tafeln), sie tritt besonders bei Anwesenheit von freier Säure in der Mutterlauge auf; die zweite monokline kommt nur in Zwillingen mit vorwaltenden Prismenflächen vor, sie entsteht bei Gehalt der Lsg. an  $\text{KJO}_3$ . Die dritte Form erscheint in dünnen, glänzenden, zu Rosetten vereinigten Blättern desselben Systems, sie begleitet stets die beiden vorigen (Marignac, A. Min. [5] 9. 35; Schabus, Bestimmung d. Krystallgest., Wien 1855. 36; Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chemie 1855. 145). — Geschmack sauer, zusammenziehend, röthet Lackmus (Serullas). Wird von 75 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , nicht von Alk. gelöst (Serullas l. c.). Bildungswärme (bei Einwirkung von  $\text{HJO}_3$  [fest] auf  $\text{KJO}_3$  [kryst.]) 3100 cal.; Lösungswärme — 11800 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 25).

Nach Millon (l. c.) verliert es bei  $130$  bis  $150^\circ$  2,3%  $\text{H}_2\text{O}$ . In der Hitze entsteht unter J- und O-Entwicklung zuerst  $\text{KJO}_3$ , dann KJ; auf glühenden Kohlen verpufft es.

Rammelsberg (Neueste Forschungen 67) gibt für das Salz die Formel  $2(\text{K}_2\text{O}, 2\text{J}_2\text{O}_5), 3\text{H}_2\text{O}$  an.

**Einfachsaures Kaliumjodatkaliumchlorid**  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2, \text{KCl}$  (Zusammensetzung nach Serullas, Millon, Marignac; Rammelsberg nimmt die Verbindung als  $\text{H}_2\text{O}$ -frei an). Bildet sich bei (nicht ganz vollständiger) Sättigung von wässrigem  $\text{JCl}_3$  mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Verdunsten der Lsg. (Serullas, A. ch. 43. 121). Wässriges  $\text{JCl}_3$  kann leicht bereitet werden, indem man  $\text{Cl}$  in  $\text{J}$  enthaltendes  $\text{H}_2\text{O}$  leitet; man versetzt die erhaltene Lsg. dann mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , bis das anfangs abgeschiedene  $\text{J}$  wieder gelöst ist (Rammelsberg, P. A. 97. 92; J. 1856. 298; Filhol, J. Ph. 25. 506). — Man erw.  $\text{KJO}_3$  mit (zwölfmal) verd.  $\text{HCl}$  (mit konz. erhält man  $\text{KCl}, \text{JCl}_3$ , siehe dieses) und lässt die gelbe, nach  $\text{Cl}$  riechende Lsg. verdunsten (Serullas, Rammelsberg). Durch Zusammenkryst. von  $\text{KCl}$  und  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$  wird es nicht erhalten (Serullas). — Kleine, farblose, rhombische Kryst., sauer reagierend (Rammelsberg l. c.; Marignac, A. Min. [5] 9. 45). Verwittern an der Luft, zersetzen sich erst gegen  $260^\circ$  beim Schmelzen, wobei das gebundene  $\text{H}_2\text{O}$  fortgeht und sich  $\text{ClJ}$ ,  $\text{J}$  und  $\text{O}$  entwickeln; es hinterbleibt ein Gemenge von  $\text{KCl}$  und  $\text{KJ}$  (Millon, A. ch. [3] 9. 410; Berzelius, J. B. 24. 174). In 19 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$  lösl.; die Lsg. zersetzt sich und es kryst.  $\text{KH}(\text{J}_2\text{O}_6)$  aus. Kalter Alk. zieht das  $\text{KCl}$  aus (Serullas, Rammelsberg, Filhol).

**Zweifachsaures Kaliumjodat**  $\text{KH}_2(\text{JO}_3)_3$ .  $\text{KOH}$  und 3 Mol.  $\text{HJO}_3$  geben dieses Salz (Millon, Ditte); ebenso das neutrale und einfachsaure Salz bei Behandlung mit Mineralsäuren (Serullas, A. ch. 43. 117). Grosse, trikline Kryst. (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Ch. 1855. 146; Marignac, A. Min. [5] 9. 43; J. 1856. 297). Verliert bei  $150$  bis  $120^\circ$  (Ditte), bei  $170$  bis  $240^\circ$  3,25%  $\text{H}_2\text{O}$  (die im Mol. enthaltene  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge) (Millon). Beim Schmelzen entweichen  $\text{O}$  (22,5%) und zwei Drittel des  $\text{J}$ ,  $\text{KJ}$  bleibt zurück. Lösl. in 25 Thln.

H<sub>2</sub>O bei 15°; die Lsg. setzt zuerst Kryst. von einfachsaurem Salz, dann von zweifachsaurem ab (Serullas). Siehe auch Gmelin-Kraut (II. 1. 65).

**Monokaliumperjodat**, Metahyperjodsaures Kali, Normales überjodsaures Kali (Rammelsberg) KJO<sub>4</sub> mit 12,65 K, 55,11 J, 32,24 O bildet sich beim Einleiten von Cl in ein Gemenge von KJO<sub>3</sub> und KOH (bei geringem Ueberschuss von Cl entsteht K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub>): KJO<sub>3</sub> + 2KOH + Cl<sub>2</sub> = KJO<sub>4</sub> + 2KCl + H<sub>2</sub>O. Kleine, glänzende, rhombische Kryst., isomorph mit KClO<sub>4</sub> (Rammelsberg, P. A. 134. 370). Reagirt sauer. Dekrepitirt bei 389° und schmilzt bei 582° (Carnelley und Williams). Lösl. in 290 Thln. kaltem H<sub>2</sub>O (Rammelsberg, P. A. 134. 320; J. 1868. 163). Erst bei 300° verliert es O (7,16%) und geht in KJO<sub>3</sub> über (Rammelsberg, P. A. 137. 308; J. 1869. 222), beim Glühen bleibt KJ zurück. Cl wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein, J wird bei 160° zu Jodsäure oxydirt. KJ zersetzt es bei schwachem Erwärmen unter Feuererscheinung; beim Vermischen der kalten wässerigen Lsgn. beider Salze wird KJ abgeschieden und KJO<sub>4</sub> zu KJO<sub>3</sub> reduziert. Beim Erwärmen dagegen findet folgende Reaktion statt: 3KJO<sub>4</sub> + KJ = 4KJO<sub>3</sub> (Philipp, P. A. 137. 319; J. 1869. 224). Die Lsgn. dieses (und der anderen Perjodate) sind bei höherer T. starke Oxydationsmittel (Philipp, B. 2. 149). Siehe auch Magnus und Ammermüller (P. A. 28. 521); Langlois, A. ch. [3] 34. 257; J. 1852. 345; J. pr. 56. 36; Lautsch (J. pr. 100. 72; J. 1867. 162); Gmelin-Kraut (II. 1. 65).

**Trikaliumperjodat**, Mesohyperjodsaures Kali K<sub>3</sub>JO<sub>5</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Konz. alkoholisches Kali wird mit der warmen konz. Lsg. des vorigen gemischt; es kryst. Rhomboëder des Perjodats. Sie sind sehr zerfließlich, ziehen CO<sub>2</sub> an und geben eine alkalisch reagirende Lsg. (Ihre, Om öfverjodsyrans Mattningskapacitet, Örebro 1869. 13).

**Tetrakaliumperjodat**, Dimesohyperjodsaures Kali, Halbüberjodsaures Kali (Rammelsberg) K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> + 9H<sub>2</sub>O bildet sich aus der Lsg. von KJO<sub>4</sub> beim Versetzen mit KOH und Eindampfen (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 521), auch beim Eintragen von pulverisirtem KJO<sub>4</sub> in alkoholische Kalilauge; aus der Lsg. scheidet sich das Salz in Nadeln ab (Ihre l. c.). Prismatische Kryst. des triklinen Systems, nach Rammelsberg und Ihre H<sub>2</sub>O enthaltend, das sie über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verlieren. Löst sich mit schwach alkalischer Reaktion in 9,7 Thln. kaltem H<sub>2</sub>O (Rammelsberg, P. A. 134. 320; J. 1868. 163). Beim Schmelzen verliert das Salz etwa acht Neuntel seines O; es bleibt ein Gemenge (oder Verbindung) von der Zusammensetzung 2KJ, K<sub>2</sub>O zurück (Rammelsberg). Die Lsg. in H<sub>2</sub>O nimmt beim Kochen J auf und bildet KJO<sub>3</sub> und KJ: K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> + 2J = 3KJO<sub>3</sub> + KJ. Cl erzeugt beim Einleiten in die kochende Lsg. KJO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub> und KCl: 3K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> + 3Cl<sub>2</sub> = 6KJO<sub>4</sub> + KClO<sub>3</sub> + 5KCl (Philipp, B. 2. 149; P. A. 137. 319; J. 1869. 224).

Ein saures Salz der Säure H<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: K<sub>2</sub>HJ<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ist von Kimmins erhalten worden (Soc. 1887. 356; Ch. N. 55. 91). Findet sich in der bei der Darstellung von KClO<sub>4</sub> zurückgebliebenen Mutterlauge und wird daraus durch eine geringe Menge HNO<sub>3</sub> als weisser Niederschlag erhalten. Ist in H<sub>2</sub>O weniger lösl. als KJO<sub>4</sub> und kryst. ohne H<sub>2</sub>O.



Thermische Phänomene bei der Neutralisation von Ueberjodsäure und Kali. Die Wärmeentwicklung bei der Reaktion von KOH auf 1 Mol. Säure ist für das erste Mol. KOH 5150 cal., für das zweite Mol. 21440 cal., das Maximum, für das dritte 3150 cal., das vierte und fünfte 2300 cal. Das Maximum deutet an, dass die Neutralisation bei der Vereinigung von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. KOH normal ist, und damit steht im Einklang, dass an dieser Stelle die Reaktion der Lsg. von der sauren in die basische übergeht. Das Verhältniss 1 Mol. Säure zu 2 Mol. KOH findet sich in dem Tetrakaliumperjodat  $K_4J_2O_9 + 9H_2O$ , wenn man die Molekülzahl verdoppelt, demnach ist dieses Salz als das normale anzusehen. Aus den thermischen Untersuchungen ergibt sich weiter, dass das Mol. der freien Ueberjodsäure als das doppelte von  $H_5JO_6$  und zwar  $H_4J_2O_9 + 3H_2O$  angenommen werden muss (s. Ueberjodsäure). Die geringe Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von 1 Mol. KOH mit 1 Mol. Ueberjodsäure findet dann ihre Erklärung darin, dass das Mol.  $H_4J_2O_9 + 3H_2O$  unter beträchtlicher Wärmeabsorption gespalten wird und das saure Salz  $KJO_4$  zunächst entsteht. Die Wärmeentwicklung durch den Ueberschuss über 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure zeigt die Bildung basischer Salze an, die aber aus der Lsg. noch nicht kryst. erhalten werden konnten (J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. 244; B. 6. 2).

## Kalium und Fluor.

### Kaliumfluorid.

#### Fluorkalium.

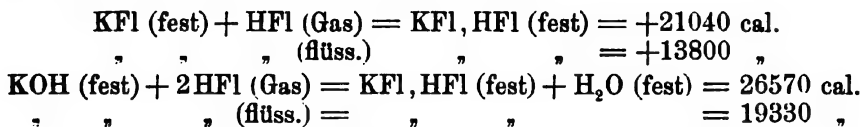
KFl; MG. 58,09; 100 Thle. enthalten 67,19 K, 32,81 Fl.

K zersetzt HFl und andere Fl-Verbindungen ( $BFl_3$ ,  $SiFl_4$ , Metallfluoride) unter Bildung von KFl. Wird durch nicht ganz vollständige Neutralisation von HFl (in  $H_2O$ -Lsg.) mit KOH oder  $K_2CO_3$  in Platingefässen, Abdampfen und Glühen dargestellt (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 18; Berzelius). Der Rückstand ist schmelzbar (bei  $789^\circ$ ; Carnelley, Soc. 33. 273), zerfliesslich, schmeckt scharf salzig und reagirt alkalisch. Aus der wässerigen Lsg. kryst. beim Abdampfen zwischen  $35$  und  $40^\circ$  farblose, oft säulenförmig verlängerte Würfel (auch häufig mit trichterförmig quadratisch vertieften Flächen) (Berzelius) mit den obengenannten Eigenschaften. SG. 2,454 (Bödeker, J. 1860. 17; 2. 481; Schröder, Dichtigkeitsmessung, Heidelberg. 1873).  $H_2SO_4$  und Cl zersetzen es. KFl schmilzt mit  $B_2O_3$  und  $SiO_2$  zu einer glasartigen, nach dem Erstarren milchweissen Masse zusammen (Berzelius, Schiff). Die Lsg. ätzt Glas. Aus der konz. wässerigen Lsg. kryst. unter bestimmten Bedingungen das Salz  $KFl + 2H_2O$  in langen Prismen; auch wird es aus solcher Lsg. durch Alk. gefällt (H. Rose, P. A. 55. 554), ferner durch Abdampfen im Vakuum erhalten (Frémy, A. ch. [3] 47. 27). Beim Erhitzen schmilzt es, gibt das  $H_2O$  ab und gesteht alsdann in Würfeln. In wässerigem essigsaurem Kali und verd. Alk. lösl. (Stromeyer).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: 38000 cal. Neutralisationswärme von:  $\text{KOH (fest)} + \text{HFl (flüssig)} = \text{KFl (fest)} + \text{H}_2\text{O (fest)}$  30980 cal.;  $\text{KOH (gelöst)} + \text{HFl (gelöst)} = \text{KFl (gelöst)} + \text{H}_2\text{O (flüssig)}$  16120 cal. (J. Thomsen, Guntz). Lösungswärme von KFl 3400 cal. (Favre), 3600 cal. (Guntz). Wärmetönung bei der Bildung von  $\text{KFl} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{KOH (fest)} + \text{HFl (flüssig)} + \text{H}_2\text{O (fest)} = \text{KFl, 2H}_2\text{O (fest)}$  34170 cal.; bei Anwendung von HFl-Gas 41410 cal. (Guntz, C. r. 97. 256, 1588; Ch. C. 1883. 583; 1884. 163; C. r. 98. 428; A. ch. [6] 3. 17).

**Fluorwasserstofffluorkalium** KFl, HFl entsteht durch Vermischen einer Lsg. von KFl mit der nöthigen Menge wässeriger HFl, oder aus KOH bei Neutralisation mit dem doppelten Aequivalent HFl (Berzelius, Frémy), auch beim Verdampfen einer Lsg. von KFl mit Essigsäure oder alkoholischer Benzoësäure (Borodine, C. r. 45. 553; J. 1862. 264). Beim freiwilligen Verdampfen der Lsg. in flachen Gefässen bilden sich quadratische Tafeln, in tiefen Gefässen Würfel (Sénarmont, Rammelsberg, Neueste Forschung. 1857. 13; J. 1857. 128). Bei raschem Verdampfen entsteht ein fester, durchscheinender Körper, der aus breiten, sich durchkreuzenden Blättern besteht. In der Hitze fast unzersetzt schmelzend; gibt beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$ -freie HFl ab und hinterlässt KFl (Berzelius). In reinem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., schwierig in HFl-haltigem; konz. essigsäure Kalilsg. löst es reichlich, auch verd. Alk.; es wird dagegen durch starken Alk. aus der konz.  $\text{H}_2\text{O}$ -Lsg. gefällt (Stromeyer). Das trockene Salz greift Glas sehr langsam an (Frémy); beim Schmelzen zersetzt es viele Mineralien; beim Erhitzen mit dem sechsfachen Gewicht PbO entweichen 11,6%  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Gibbs, Sill. Am. J. [2] 37. 355; J. 1864. 684).

Wärmetönung bei der Bildung aus KFl (gelöst) und HFl (gelöst) —450 cal. (—330 cal.). Lösungswärme —6010 cal. Daraus wurden die folgenden thermischen Werthe bestimmt:



Beim Vermischen von KFl-Lsg. mit wässeriger HFl findet demnach Wärmeabsorption statt, die mit Zunahme des Gehalts der Lsgn. vermehrt wird, mit zunehmender Verdünnung aber abnimmt. Danach scheint in den Lsgn. das saure Fluorid sich partiell zu zersetzen (Guntz, A. ch. [6] 3. 21; C. r. 97. 256; Ch. C. 1883. 583; C. r. 98. 429; B. 17. 128c; Ch. C. 1884. 276).

Von Moissan (C. r. 106. 547; B. 21. 223c; Ch. C. 1888. 461) sind noch die folgenden Doppelverbindungen dargestellt worden:

**KFl, 3HFl.** 5 bis 6 Thle. KFl, HFl werden in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ -freier HFl gelöst, auf  $-23^\circ$  abgekühlt und die ausgeschiedenen Kryst. abgesaugt. Oder man mischt KFl, HFl und HFl in den der Formel entsprechenden Mengen und erh. im geschlossenen Platintiegel auf  $85^\circ$ ; bei  $68^\circ$  scheiden sich die Kryst. ab. — Hygroskopisch, gibt an feuchter Luft HFl in Dämpfen ab, zersetzt sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Kälteerzeugung, zerfällt beim Erhitzen in KFl und HFl; bei  $100^\circ$  wirkt es auf kryst.

Si nicht ein, beim schnellen Erhitzen aber entsteht unter Feuererscheinung  $\text{SiF}_4$ . Durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$  wird es lebhaft zersetzt.

**$\text{KF} \cdot 2\text{HfI}$**  wird auf analoge Weise dargestellt, ist bei  $105^\circ$  flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse mit ähnlichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung.

## Kalium und Schwefel.

K und S vereinigen sich bei gelindem Erhitzen unter Erglühen (Davy, Gay-Lussac und Thénard). Es können dabei alle Verbindungen des K mit S mit 1 bis 5 At. S auf 2 At. K entstehen (Berzelius). K zersetzt alle S-haltigen anorganischen und organischen Verbindungen, selbst die beständigsten Sulfate (wie Schwerspath) unter Bildung von  $\text{K}_2\text{S}$  (durch Nitroprussidnatrium nachweisbar) (Schönn, Fr. 8. 51; J. 1869. 844).

### Kaliummonosulfid.

#### Einfach-Schwefelkalium.

$\text{K}_2\text{S}$ ; MG. 110,04; 100 Thle. enthalten 70,94 K, 29,06 S.

**Bildung.** Beim Sättigen von Kalilauge mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Zusatz einer der vorher angewandten gleichen Menge Kalilauge entsteht eine Lsg. des Sulfids, die beim Verdampfen im Vakuum und Glühen des Rückstandes im H-Strom  $\text{H}_2\text{O}$ -freies  $\text{K}_2\text{S}$  zurücklässt (Berzelius, P. A. 6. 438; Schöne, P. A. 131. 180).  $\text{K}_2\text{S}$  entsteht ferner durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit H, C oder CO in der Glühhitze:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{K}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$ . Bei Anwendung von CO entweichen  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  (Stammer, P. A. 82. 135; J. 1851. 307). Wird mit Kohle reduziert, so bilden sich bei zu niedriger T., bei Ueberschuss oder Mangel an C stets Polysulfide des K (im letzten Falle mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gemengt), die auf keine Weise (auch nicht durch starkes Glühen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in  $\text{K}_2\text{S}$  übergeführt werden können (Berzelius, Gay-Lussac, A. ch. 30. 24; Wittstock, P. A. 55. 536; Bauer, A. W. 30. 285; J. pr. 75. 246; J. 1858. 116). Bildet sich bei gelindem Erhitzen von S mit überschüssigem KOH neben  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Berzelius). Wird ferner in Lsg. durch doppelte Umsetzung von BaS (und anderen Sulfiden) mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  etc. erhalten (Vincent, B. 10. 898; A. ch. [5] 22. 545; Ch. C. 1877. 398).

**Darstellung.** Geschieht in der Technik nur durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit C. Die Reduktion wird am besten in einem Kohlentiegel ausgeführt (Berthier), kieselsäurehaltige Gefässe werden schnell angegriffen, nach Gossage und Mathieson (B. 22. 520c) kann man diese Wirkung durch Zusatz von 30% (vom angewandten  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) NaCl verhindern, NaCl dient als Umhüllungs- und Verdünnungsmittel (es verhindert dadurch auch Oxydation der Schmelze beim Herausnehmen). Ueber anderweite Verbesserungen siehe G. und M. (Patentbl. 10. 402 :



Ch. C. 1889. 830; Welton, Ch. C. 1878. 288). Zur Herstellung einer Lsg. von  $K_2S$  wird die Umsetzung von  $K_2SO_4$  mit  $BaS$  (siehe oben) empfohlen; das gepulverte  $BaS$  ist bei Luftabschluss mit der kochenden Lsg. von  $K_2SO_4$  zu behandeln.

**Eigenschaften.** Durch Reduktion von  $K_2SO_4$  im H-Strom erhaltenes  $K_2S$  ist hellzinnoberroth und krystallinisch, in geschmolzenem Zustande schwarz (Berzelius). Unter Anwendung von Kohle dargestelltes ist fleischroth, warzenförmig krystallinisch, aber stets durch Polysulfide verunreinigt (Wittstock, P. A. 60. 536); durch Eintrocknen der Lsg. im H-Strom erhaltenes ist farblos. Verdampft in Glühhitze (Berthier, A. ch. 22. 233). Beim Glühen an der Luft verbrennt es nur langsam, weil es sich mit einer Rinde von  $K_2SO_4$  bedeckt (Berzelius, Berthier). Ueber das Verhalten gegen  $PCl_5$ -Dampf s. Baudrimont (A. ch. [4] 2. 19; Gmelin-Kraut II. 1. 34).  $K_2S$  verbindet sich leicht mit den S-Verbindungen der elektronegativen und schwächer elektropositiven Metalle (Zn) zu Doppelsulfureten (Sulfosalzen). An der Luft zerfliesslich, löst sich in  $H_2O$  unter bedeutender Erhitzung; die Lsg. zeigt die gleichen Eigenschaften wie die nach den oben angegebenen Methoden dargestellte; sie reagirt stark alkalisch. Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen (auch im Vakuum oder beim Einleiten von H) unter langsamer Entwicklung von  $H_2S$ , es muss demnach  $K_2S$  darin in  $KSH$  und  $KOH$  zersetzt sein. Das Verhalten der Lsg. gegen Nitroprussidnatrium, die thermischen Erscheinungen bei der Absorption von  $H_2S$  durch Kalilauge (J. Thomsen, P. A. 140. 522) und manche Reaktionen der Lsg. von  $K_2S$  bestätigen diese Annahme (Vergl. Kolbe, J. pr. [2] 4. 414; J. Thomsen, J. pr. [2] 5. 247; H. Rose, P. A. 55. 536; Bauer, A. W. 30. 285; J. 1858. 116; Claesson, J. pr. [2] 15. 218). An der Luft färbt die Lsg. sich gelb, indem sie O und  $CO_2$  aufnimmt; dabei entstehen  $K_2S_2O_3$  und  $K_2CO_3$ :  $2K_2S + O + H_2O = 2KOH + K_2S_2$ ,  $K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3$ . Durch Behandeln mit gefällttem Cu wird sie wieder farblos (Priwoznik, A. 164. 29). Säuren zerlegen die farblose Lsg. ohne Abscheidung von S:  $K_2S + H_2SO_4 = H_2S + K_2SO_4$ . Sie löst leicht S unter Gelbfärbung und Bildung höherer Sulfide. Kaliumpermanganat oxydirt die Lsg. schon bei gewöhnlicher T. langsam; dabei entstehen  $H_2SO_4$ , S und Trithionsäure (wahrscheinlich); in der Hitze wird fast aller S in  $H_2SO_4$  übergeführt (Hönig und Zatzek, A. W. 88. [2] 532).

Aus der Lsg. sind zwei Hydrate erhalten worden:

$K_2S + 5H_2O$  scheidet sich aus der konz. Lsg. durch absoluten Alk. als Oel ab (Berzelius, P. A. 6. 438), das im Ueberschuss von Alk. sich wieder löst. Beim Verdunsten der konz. Lsg. in Vakuum bleiben zerfliessliche Prismen des Hydrats, Sabatier erhielt es in hellrosafarbenen Krystallen des rhombischen Systems (A. ch. [5] 22. 28). Verwittert im Vakuum, wobei 3 Mol.  $H_2O$  fortgehen, und gibt im H-Strom alles  $H_2O$  ab (Schöne, Dissert., Berlin 1867. 18; P. A. 131. 380).

$K_2S + 2H_2O$  wurde von Sabatier (l. c.) durch Erhitzen des vorigen im Vakuum dargestellt und ist weiss.

**Wärmetönung** bei der Bildung von  $K_2S$  aus den Elementen:

$\text{H}_2\text{O}$ -frei +52000 cal. (Sabatier l. c.), gelöst (= KSH + KOH) 113300 cal., nach Berthelot +102200 cal. Lösungswärme eines unreinen, aus  $\text{K}_2\text{SO}_4$  durch Reduktion mit C dargestellten Produktes +5300 cal. (Favre und Silbermann), +5000 cal. (berechnet auf den Gehalt an  $\text{K}_2\text{S}$ ). Mit zunehmender Verdünnung wird die Wärmetönung schwächer, ist für Lsgn. mit einem Gehalt von 5 bis 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{S}$  negativ, nimmt bei weiterer Verdünnung wieder ab und ist beim Zusammensetzungsverhältniss: 1 Mol.  $\text{K}_2\text{S}$  und 127 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  = 0. Die Lösungswärme von  $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  (bei  $16^\circ$ ) -2600 cal., von  $\text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  +1900 cal. (bei  $17,6^\circ$ ); Bildungswärme von  $\text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  -4500 cal. Bei der Reaktion:  $\text{K}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  (bei hoher T.) werden 13600 cal. entwickelt (Berthelot, A. ch. [5] 9. 154).

### Kaliumsulfhydrat.

Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.

KSH; MG. 72,01; 100 Thle. enthalten 54,20 K, 44,41 S, 1,39 H.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht beim Erhitzen von K im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom:  $\text{K} + \text{H}_2\text{S} = \text{KSH} + \text{H}$  (die Menge des frei werdenden H stimmt mit der aus der Gleichung berechneten überein), das Produkt ist eine graugelbe oder braune Masse, die mit Säuren  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt (Gay-Lussac und Thénard (Recherch. 1. 185; A. ch. 14. 363). Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , das in einer Retorte zum Glühen erhitzt wird:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{KHS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Weiss, geschmolzen schwarz (Berzelius). Durch Sättigen von KOH mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Verdunsten im Vakuum oder im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom und Erhitzen der ausgeschiedenen Krystalle (von 2 KSH,  $\text{H}_2\text{O}$  [s. u.]) auf  $200^\circ$  wird es als fleischroth krystallinische Masse erhalten, die bei dunkler Rothglut zu einer gelben Flüss. schmilzt (Schöne, Dissert. Berlin 1867).

**Eigenschaften.** Sehr zerfliesslich, auch in Alk. lösl.; die Lsg. (welche in Allem mit der aus KOH und  $\text{H}_2\text{S}$  dargestellten übereinstimmt) riecht schwach nach  $\text{H}_2\text{S}$ , reagirt und schmeckt stark alkalisch und ist bitter. Beim Durchleiten von Luft, H oder N verliert sie  $\text{H}_2\text{S}$  (Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86); sie zersetzt sich beim Kochen, zuletzt ist nur KOH in der Lsg. vorhanden (Schöne). An der Luft oxydirt sich die KSH-Lsg. unter Gelbfärbung, wobei zunächst  $\text{K}_2\text{S}_5$  und KOH entstehen, welche unter Entfärbung Kaliumthiosulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bilden. S wird unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  (Unterschied von  $\text{K}_2\text{S}$ ) gelöst, wobei  $\text{K}_2\text{S}_5$  entsteht, das durch überschüssiges  $\text{H}_2\text{S}$  leicht wieder zu  $\text{K}_2\text{S}$  reduziert wird. Säuren entwickeln aus der nicht-oxydirten Lsg.  $\text{H}_2\text{S}$  ohne S-Abscheidung. Bei der Elektrolyse werden am positiven Pol S und  $\text{H}_2\text{S}$ , am negativen H abgeschieden (Bunge, B. 3. 911).

Das durch Verdunsten der Lsg. erhaltene Hydrat:  $2\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$  (s. o.) erscheint als farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Kryst., die sehr zerfliesslich sind und alkalisch reagiren. Verlieren erst oberhalb

170° Krystallwasser (mit wenig  $\text{H}_2\text{S}$ ). Nach Sabatier wird die Zusammensetzung durch die Formel:  $4\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt.

Wärmetönung bei der Bildung von KSH aus den Elementen +64000 cal. (Sabatier, A. ch. [5] 22. 30), der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  +65140 cal. (J. Thomsen). Die bei der Reaktion:  $\text{KOH}$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{S}$  (Gas) = KSH (anhyd.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (Gas) entwickelte Wärme beträgt 14480 cal. Lösungswärme für 1 Aeq. KSH in 40 bis 400 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  +770 cal. (bei 17°), die Wärmetönung wird bei steigender Verdünnung negativ, nimmt dann wieder ab und ist für eine Lsg. mit 1 KSH auf 115  $\text{H}_2\text{O}$  = 0. Lösungswärme des Hydrats (1 Aeq. in 45 bis 240 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei 16° +620 cal., die Hydratationswärme ( $4\text{KSH}, \text{H}_2\text{O}$ ) +150 cal. (für  $\text{H}_2\text{O}$  flüssig), -210 cal. (für  $\text{H}_2\text{O}$  fest) (Sabatier l. c.).

### Kaliumbisulfid.

#### Zweifach-Schwefelkalium.

$\text{K}_2\text{S}_2$ ; MG. 142,02; 100 Thle. enthalten 54,96 K, 45,04 S.

Bildet sich, wenn man eine alkoholische Lsg. von KSH der Luft aussetzt, bis die Oberfläche von abgesetztem Kaliumhyposulfid ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) trübe wird, dann im Vakuum zur Trockne verdampft:  $2\text{KHS} + \text{O} = \text{K}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Berzelius). Nach Geiger entsteht es beim Glühen von 2 Mol.  $\text{KHSO}_4$  und mindestens 7 At. C (N. Tr. 3. 1, 453) oder von 4 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit höchstens 7 At. S (Berzelius, A. ch. 20. 49). Pomeranzengelbe oder gelbrothe, krystallische, leicht schmelzbare Masse. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist gelb; sie oxydirt sich an der Luft ohne Absatz von S zu Kaliumthiosulfat:  $\text{K}_2\text{S}_2 + \text{O}_3 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Säuren zersetzen sie unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Abscheidung von S (Berzelius). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +53000 cal. (Berthelot, Ch. C. 1883. 164).

### Kaliumtrisulfid.

#### Dreifach-Schwefelkalium.

$\text{K}_2\text{S}_3$ ; MG. 174,00; 100 Thle. enthalten 44,88 K, 55,12 S.

Mit Kohle gemengt, aber sonst im reinen Zustande erhält man es, wenn man  $\text{CS}_2$ -Dampf über glühendes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  leitet. Anfangs bildet sich Kaliumsulfokarbonat als leichtflüssige rothe Masse:  $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{CS}_2 = 2\text{K}_2\text{CS}_3 + 3\text{CO}_2$ , welche sich dann zu einem schwarzen, schwer schmelzbaren Gemisch von C und dem Sulfid zersetzt:  $2\text{K}_2\text{CS}_3 = 2\text{K}_2\text{S}_3 + 2\text{C}$  (Berzelius, Schöne). Unreine Produkte erhält man: durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 10 At. S bis zum vollständigen Entweichen von  $\text{CO}_2$ ; dabei entsteht eine Schwefelleber aus 3 At.  $\text{K}_2\text{S}_3$  und 1 At.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :  $4\text{K}_2\text{CO}_3 + 10\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{S}_3 + 4\text{CO}_2$  (Berzelius). Ferner beim Ueberleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  über glühendes  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als schmelzbare, rothe Verbindung, gewöhnlich mit S verunreinigt (bei starkem



Glühen und im raschen Gasstrom kann man es rein erhalten, Schöne). Sabatier (A. ch. [5] 22. 56) erhielt durch Einwirkung von  $\text{CS}_2$ -Dämpfen auf  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei Rothglut eine schön rothe, sehr hygroskopische Schmelze, welche sich an der Luft schnell oxydirte und mit einer grünlichen Schicht von S und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  überzog. Die Zusammensetzung entsprach etwa der Formel:  $\text{K}_2\text{S}_{3.2}$  (wahrscheinlich ein durch S verunreinigtes Präparat). Im festen Zustande gelbbraun, geschmolzen schwarz, deutlich krystallisch. In Rothglut beständig, gibt beim Weissglühen S ab. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist braungelb, entfärbt sich an der Luft unter Bildung von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und Fällung von 1 At. S. HCl macht aus diesem und den folgenden Sulfiden  $\text{H}_2\text{S}$  frei, ausserdem entsteht eine Emulsion, aus welcher sich allmählich Oeltröpfchen von  $\text{H}_2\text{S}_5$  absetzen (Rebs, A. 246. 356; B. 21. 596c). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +57300 cal., für die Lsg. +58800 cal. Umsetzungswärme bei Einwirkung von  $\text{HCl} + \text{J}$  für 1 Aeq. bei  $10^\circ$  +16000 cal. (Sabatier, A. ch. [5] 22. 56). (Das für die kalorimetrischen Bestimmungen verwendete Sulfid war wahrscheinlich durch S verunreinigt).

### Kaliumtetrasulfid.

#### Vierfach-Schwefelkalium.

$\text{K}_2\text{S}_4$ ; MG. 205,98; 100 Thle. enthalten 37,91 K, 62,09 S.

Man leitet Schwefelkohlenstoff-Dampf über glühendes  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , so lange noch  $\text{CO}_2$  entweicht (Berzelius). Beim Glühen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom erhielt Berzelius eine schmelzbare rothe Masse mit etwa 4 At. K auf 7 At. S, die bei weiterem Ueberleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in der Hitze S verlor (wahrscheinlich lag ein Gemenge von  $\text{K}_2\text{S}$  und S vor, Schöne). Beim Schmelzen von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit überschüssigem S im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $800^\circ$  entsteht eine Schwefelleber, enthaltend  $\text{K}_2\text{S}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Schöne). Ein durch Erhitzen von 1 Thl.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 2 Thln. S bereitetes Gemenge von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{S}_3$  wird im geschmolzenen Zustande durch  $\text{H}_2\text{S}$  unter Bildung von  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und S zersetzt:  $3\text{K}_2\text{S}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = 4\text{K}_2\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}$  (Berzelius). Kocht man  $\text{K}_2\text{S}$  mit der erforderlichen Menge S und mit  $\text{H}_2\text{O}$  (am besten in  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre), so entsteht eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}_4$ , aus der sich ein Hydrat dieser Verbindung abscheidet (s. u.), welches im H-Strom bei Rothglut das  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt und  $\text{H}_2\text{O}$ -freies  $\text{K}_2\text{S}_4$  als hyacinthrothe, durchscheinende, sehr veränderliche Masse zurücklässt (Sabatier, A. ch. [5] 22. 57). Berzelius erhielt eine gelbbraune, Schöne eine rothbraune krystallische Masse, die erst oberhalb  $800^\circ$  S abgibt und in  $\text{K}_2\text{S}_3$  übergeht. Mischt man  $\text{K}_2\text{S}_4$  mit S und leitet in der Glühhitze  $\text{H}_2\text{S}$  darüber, so bleibt zuletzt eine Verbindung von etwa 4 At. K auf 9 At. S (Fünftehalb-Schwefelkalium, Berzelius), die Zusammensetzung ist jedenfalls sehr variabel. Die Lsg. (einfachste Bereitung s. o.) wird durch Säuren unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Abscheidung von 3 At. S zersetzt; beim Stehen an der Luft bildet sich darin  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 2 At. S werden gefällt. Aus der Lsg. können mehrere Hydrate von  $\text{K}_2\text{S}_4$  erhalten werden:

1.  $\text{K}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der im Vakuum neben  $\text{CaCl}_2$  konz. Lsg. in dünnen orangerothern Blättchen (Schöne) oder rothen, zirkonartigen Krystallen, auch in glänzenden, anscheinend monoklinen Prismen (Sabatier). Es scheidet sich auch aus der Lsg. mit Alk. aus. Sehr hygroskopisch, leicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , wenig in Alk. lösl. Schmilzt beim Erhitzen und gibt bei Luftabschluss  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und S ab; der Rückstand ist dunkelbraun, erkaltet heller (Schöne).

2.  $\text{K}_2\text{S}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  fällt bei Zusatz von Alk. von  $80^\circ$  T. zur konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}_4$  (auch  $\text{K}_2\text{S}_3$ ) als bräunlichrothes Oel. Durch absoluten Alk. wird diesem Hydrat  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen und es bilden sich Krystalle (vielleicht vom ersten Hydrat) (Schöne).

3. Sabatier erhielt das Hydrat  $\text{K}_2\text{S}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  als lebhaft gelbe Efflorescenz der Krystalle von  $\text{K}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum.

Wärmetönung bei der Bildung von  $\text{K}_2\text{S}_4$  aus den Elementen  $+58300$  cal. (ber.). Lösungswärme (für 1 Aeq. in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $16^\circ +600$  cal., Umsetzungswärme bei Einwirkung von  $\text{HCl} + \text{J-Lsg.} +16000$  cal. Lösungswärme von  $\text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (für 1 Aeq. in 500  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $12^\circ -3750$  cal., Umsetzungswärme desselben (kryst.) bei Einwirkung von  $\text{HCl} = \text{J-Lsg.} +12100$  cal. Lösungswärme von  $\text{K}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} -1120$  cal. bei  $11,3^\circ$ .  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt verd. Lsgn. unter S-Abscheidung; die Menge des abgeschiedenen S steigt mit der Verdünnung. Entsprechend ist die Wärmetönung bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf verd. Lsgn. positiv, während  $\text{H}_2\text{S}$  mit dem Hydrat  $\text{K}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  nur beim Erwärmen reagirt.

### Kaliumpentasulfid.

#### Fünffach-Schwefelkalium.

$\text{K}_2\text{S}_5$ ; MG. 237,96; 100 Thle. enthalten 32,81 K, 67,19 S.

Bildung und Darstellung. Aus anderen S-Verbindungen des K beim Erhitzen mit S bis höchstens  $600^\circ$  (Berzelius, Schöne) entstehend. 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird in trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  mit 4 At. S erhitzt;  $\text{K}_2\text{S}_5$  sondert sich als Bodensatz ab, kann auch durch Alk. aus der Schmelze (welche noch  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthält) ausgezogen werden (Drechsel, J. pr. [2] 4. 20; Ch. C. 1871. 682). Dieselben Produkte erhält man aus KOH und überschüssigem S. Nach der ersten Methode dargestellt, dunkelgelbbraun, nach der zweiten roth. Schmelzbar, aber nur bis  $600^\circ$  beständig. Reagirt alkalisch, riecht nach  $\text{H}_2\text{S}$ , schmeckt bitter und alkalisch. An Metalle (z. B. Ag) gibt es 4 At. S ab (Berzelius, Vauquelin, A. ch. 6. 25). An der Luft erh. verbrennt es zu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2$ , bei langsamer Oxydation zu  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter S-Abscheidung. In einem Strome trockenen Wasserdampfes entwickelt sich viel  $\text{H}_2\text{S}$  und es bleibt ein weisser Rückstand von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Drechsel).  $\text{K}_2\text{S}_5$  ist sehr hygroskopisch und löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit gelbbrauner Farbe (nach H. Rose, P. A. 55. 533) unter Kälteerzeugung. Die Lsg. wird auch durch Digestion der Lsgn. von  $\text{K}_2\text{S}$  bis  $\text{K}_2\text{S}_4$  oder von KSH mit S bereitet (Berzelius, Drechsel); ferner durch Kochen von Kalilauge (auch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) mit S:  $6\text{KOH} + 12\text{S} = 2\text{K}_2\text{S}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , sowie durch Kochen von alkoholischem KSH mit  $\text{H}_2\text{S}_5$  (Drechsel). Lsg.



gelbbraun, nach der ersten Methode bereitet dunkelroth, schwach alkalisch, nicht ätzend. Auch in Alk. mit gelbbrauner Farbe lösl., wird aber durch Alk. von 90 % T. aus der konz. Lsg. als rothes Oel gefällt (Schöne). Die Lsg. in  $H_2O$  zersetzt sich beim Kochen in Wasserstoffschwefel und  $K_2S_2O_3$  (Schöne, Drechsel).  $H_2S$  und  $HCl + J$  (in KJ gelöst) füllen S, ebenso  $CO_2$ ; Schwefelkohlenstoff nimmt S auf (Drechsel). Mit Säuren scheidet die Lsg. in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich S aus unter  $H_2S$ -Entwicklung. Sie löst in der Wärme unter Luftabschluss noch mehr S. (Ueber weitere Reaktionen siehe besonders Drechsel l. c., sowie Gmelin-Kraut II. 1. 38).

Durch Zusammenschmelzen von  $K_2CO_3$  mit S unter möglichstem Luftabschluss werden leberbraune Massen erhalten, die Schwefellebern (Hepar sulfuris salinum s. alkalinum, schon den Alchemisten des Mittelalters bekannt, von Stahl als eine Verbindung von Alkali mit S, Kali sulfuratum betrachtet). Je nach der angewandten Menge S werden verschiedene Sulfide gebildet, Nebenprodukt ist stets  $K_2S_2O_3$ , z. B.:  $3K_2CO_3 + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$ . Ueber die Bedingungen, unter denen nur eines der Sulfide gebildet wird, siehe bei den betreffenden. Die höheren Sulfide zerfallen bei zu starkem Erhitzen der Schmelze in niedere Sulfide und S ( $K_2S_6$  bereits bei  $600^\circ$ ),  $K_2S_2O_3$  in  $K_2S_5$  und  $K_2SO_4$ :  $4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5$ . Durch Behandeln mit Alk. lassen sich den Schwefellebern die Sulfide entziehen. Sie werden als Arzneimittel verwendet und dienten früher zur Bereitung des Sulfur praecipitatum (durch Füllen des S mit Säuren). Vergl. Gmelin-Kraut (II. 1. 39); Graham-Otto (III. 1884. 245); Berzelius (auch A. ch. 20. 49); Mitscherlich, Schöne, Kemper (A. Ph. [3] 1. 479).

Die Konstitution der Polysulfide behandeln: Geuther (Lehrb. 1870); H. Böttger (A. 223. 343; Ch. C. 1884. 601); Drechsel (J. pr. [2] 4. 20); Spring und Dimartean (Bl. [3] 1. 311; Ch. C. 1889. 1. 502); letztere fassen die höheren Sulfide ( $K_2S_2$  etc.) auf Grund mehrerer Reaktionen (mit Kaliumsulfid, Aethyljodid, Hg) und physikalischer Eigenschaften (Verhalten bei der Dialyse) als Lsgn. von S in  $K_2S$  auf, deren Gehalt mit der T. variirt nach:  $S_t = S_0(1 + 0,000956t + 0,00000193t^2)$  [ $S_t$  die bei  $t^\circ$  gelöste Menge S,  $S_0$  bei  $0^\circ$  gelöste Menge]. Indessen ist  $K_2S_2$  noch doppelter Umsetzung ohne Abscheidung von S fähig, z. B. mit Aethyljodid unter Bildung von Aethyldisulfid  $[(C_2H_5)_2S_2]$ . Siehe auch Berthelot (C. r. 146; Ch. C. 1883. 147).

### Kaliumsulfid.

$K_2SO_3$ ; MG. 157,92; 100 Thle. enthalten 49,43 K, 20,25 S, 30,32 O.

Bildung und Darstellung. Des  $H_2O$ -freien Salzes: Man löst 100 g KOH in 200 ccm luftfreiem  $H_2O$ , sättigt mit  $SO_2$ , fügt noch 100 g KOH, in möglichst wenig  $H_2O$  gelöst, zu und lässt im Vakuum oder in N-Atmosphäre verdunsten. Ferner entsteht es aus dem folgenden Hydrat ( $K_2SO_3 + H_2O$ ) beim Erhitzen bis auf  $120^\circ$  (Ber-



thelot). Kryst. in kleinen, hexagonalen Prismen. An der Luft zerfließlich, in heissem  $H_2O$  weniger lösl. als in kaltem; die verd. Lsg. oxydirt sich leicht. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +136300 cal. (Berthelot, A. ch. [6] 1. 75; Ch. C. 1883. 145). Lösungswärme bei  $18^\circ$  —1750 cal. (Bernhardi, N. Tr. 9. 2, 14; Hartog, C. r. 109. 179; Ch. C. 1889. 2, 397; Amer. Journ. of Pharm. 20. 3; Rep. Pharm. 1. 174; Ch. C. 1890. 2, 200).

$K_2SO_3 + H_2O$ . Man versetzt die Lsg. des vorigen oder des Hydrates  $K_2SO_3 + 2H_2O$  mit Ae. (Danson, Soc. 2. 205; A. 72. 228; J. 1849. 248); das Hydrat fällt als krystallinischer Niederschlag (?).  $K_2S_2O_5$  Kaliumpyrosulfid, -metasulfid) wird in  $H_2O$  gelöst und durch eine äquivalente Menge von KOH ges.; nach dem Eindampfen und Erkalten lassen kryst. es. Verliert sein  $H_2O$  unterhalb  $120^\circ$ . Lösungswärme von  $K_2SO_3 + H_2O$  bei  $12^\circ$  550 cal. (Berthelot, l. c.).

$K_2SO_3 + 2H_2O$ .  $SO_2$  wird in eine verd. wässrige Lsg. von  $K_2CO_3$  geleitet, bis alle  $CO_2$  ausgetrieben ist, und die Lsg. neben  $H_2SO_4$  verdunstet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade entsteht ein wässriger Krytallbrei (Muspratt, A. 50. 261). Schiefe, rhombische Octaëder von stark alkalischer Reaktion, bitter. Wird an der Luft undurchsichtig unter Oxydation zu  $K_2SO_4$ . Wird von 1 Thl. kaltem  $H_2O$  gelöst, noch leichter lösl. ist es in heissem  $H_2O$  (Fourcroy und Vauquelin, A. ch. 24. 254). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g 0,285; Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) 45,1 (Raoult, C. r. 98. 510). Neutralisationswärme von  $SO_2$  (gelöst) und 2KOH (gelöst) bei  $13^\circ$  +15920 cal. Lösungswärme +720 cal. (Berthelot).

Alle Hydrate verlieren beim Erhitzen (bis  $120^\circ$ ) das  $H_2O$  unter Aufblähen; das hierbei entstandene  $H_2O$ -freie Salz zersetzt sich bei Ausschluss der Luft (in einer N-Atmosphäre) erst oberhalb  $450^\circ$  nach der Gleichung:  $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$  (Röhrig, J. pr. 145. 219; Berthelot l. c.). Nur bei Luftzutritt wird  $SO_2$  entwickelt.  $K_2SO_3$  wird durch HCl theilweise in  $KHSO_3$  und KCl zerlegt; die Wärmetönung ist beim Zusammenwirken von 2 Mol.  $K_2SO_3$  und 2 Mol. HCl —1800 cal., von 2 Mol.  $K_2SO_3$  und 9 Mol. HCl —2400 cal. (in Folge theilweiser Zersetzung von  $KHSO_3$ , Berthelot).

**Saures Kaliumsulfid**  $KHSO_3$  wird als weisse Krystallmasse erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von  $K_2CO_3$  mit  $SO_2$  übersättigt und mit absolutem Alk. vermischt. Kryst. monoklin, Habitus prismatisch (Maignac, A. Min. [5] 12. 32; J. 1857. 118). Reagirt neutral, schmeckt nach  $SO_2$  und entwickelt an der Luft langsam dieses Gas, ebenso verhält sich die wässrige Lsg. beim Durchleiten indifferenter Gase (Muspratt, Rammelsberg, P. A. 67. 245; Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86). Bei  $190^\circ$  zersetzt sich das Salz unter Abgabe von  $H_2O$  und  $SO_2$  nach der Gleichung:  $6KHSO_3 = K_2S_2O_5 + 2K_2SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$ . Bei höherer T. zerlegt sich das Thiosulfat in Sulfat und Polysulfid, und die Reaktion wird alkalisch (Geuther, A. 224. 218; B. 17. 403c). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g (in 100 g  $H_2O$ ) 0,270°. Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) 32,5 (Raoult, C. r. 98. 510). Neutralisationswärme von 1 Mol.  $SO_2$  (in  $H_2O$  gelöst) und 1 Mol. KOH (gelöst) bei  $13^\circ$  +16600 cal. (Berthelot, A. ch. [6] 1. 75).

**Kaliumpyrosulfit**, Kaliumdisulfit  $K_2S_2O_5$  entsteht, wenn man eine konz. Lsg. von  $K_2CO_3$  in der Siedehitze (auch bei niederer T., Berthelot) mit  $SO_2$  sättigt, bis alle  $CO_2$  ausgetrieben ist und die Lsg. sich grünlich färbt; beim Erkalten und Verdunsten über  $H_2SO_4$  setzen sich harte, körnige Krystalle ab (Muspratt, A. 50. 261). Statt  $K_2CO_3$  kann man auch  $KHCO_3$ , KOH oder eine mit  $Ca(OH)_2$  versetzte  $K_2SO_4$ -Lsg. (technische Methode, Bocke und Roberts, B. 20. 29c; Ch. C. 1887. 320) verwenden. Kryst. im monoklinen System, Habitus tafelförmig (Marignac, A. Min. [5] 12. 32). Geschmack salzig. In  $H_2O$  langsam lösl., in Alk. unlösl., unlösl. in Ae. Luftbeständig, verliert aber gepulvert im Vakuum  $SO_2$  und geht in  $K_2SO_4$  über (Röhrig, J. pr. 145. 219). Es zersetzt sich erst in Dunkelrothglut nach der Gleichung:  $2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + SO_2 + S$ . Nach Berthelot existiren zwei Modifikationen dieses Salzes, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden: 1. das gewöhnliche, Kaliumdisulfit, und 2. Kaliummetasulfit (vielleicht ein Polymeres des ersten), aus der mit KOH versetzten Lsg. des ersten bei Erhitzen auf  $100^\circ$  gebildet. Wärmetönung bei der Bildung von Disulfit:  $2SO_2$  (gelöst) +  $K_2O$  (gelöst) =  $K_2S_2O_5$  (gelöst) bei  $13^\circ + 16600$  cal., von Metasulfit (aus den gleichen Lsgn.) + 19200 cal. Beim Lösen von Disulfit in verd. Kalilauge bei  $13^\circ$  werden 15200 cal. frei, von Metasulfit 12700 cal.; bei der Bildung des letzteren aus den Elementen 184700 cal. (C. r. 96. 208; Ch. C. 1883. 162).

Findet in der Farbentechnik Verwendung, auch in der Brauerei als Zusatz zur Würze und Maische.

### Kaliumsulfat.

Normales oder neutrales Kaliumsulfat. Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum.

$K_2SO_4$ ; MG. 173,88; 100 Thle. enthalten 44,89 K, 18,39 S, 36,72 O.

Geschichtliches. Schon im 14. Jahrh. kannte man dieses Salz, das zuerst aus den Rückständen bei der Scheidewasserbereitung (aus  $KNO_3$  und  $H_2SO_4$ ), später durch Zersetzen von Weinstein (salz) ( $K_2CO_3$ ) mit  $H_2SO_4$  gewonnen wurde. Die Entstehung aus KOH und  $H_2SO_4$  war bereits Glauber und Boyle bekannt.

Vorkommen. Als  $K_2SO_4$  nur in Laven (Vesuv) als Glaserit (Dana, Syst. of Min. 5. Aufl. 615), im Meerwasser (nur ca. 0,15 ‰), in Salzsoolen; hauptsächlich aber als Doppelsalz mit  $MgSO_4$  und  $MgCl_2$ : Kainit ( $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$ ), Schönit ( $K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$ ), ferner im Polyhalit ( $K_2SO_4, MgSO_4, 2CaSO_4, 2H_2O$ ), Krugit ( $K_2SO_4, MgSO_4, 4CaSO_4, 2H_2O$ ) etc. (vergl. S. 2).

Bildung. 1. Kalilauge vereinigt sich sehr heftig mit  $H_2SO_4$ , zuweilen unter Lichtentwicklung. — 2.  $H_2SO_4$  zersetzt K-Salze bei gewöhnlicher oder höherer T. unter Bildung von  $K_2SO_4$ . Gewöhnlich (bei niederer oder mittlerer T.) bildet sich  $KHSO_4$ , das saure Salz, leichter;



bei höherer T.  $K_2SO_4$  allein; dagegen wird kryst. KCl nur durch verd.  $H_2SO_4$  (40° Bé.) in  $K_2SO_4$  übergeführt (Balard, Bl. soc. d'encourag. 1865. 571). — 3. Aus den natürlich vorkommenden Doppelsalzen kann nach verschiedenen Methoden  $K_2SO_4$  abgeschieden oder durch Doppelzersetzung mit Sulfaten (z. B.  $MgSO_4$ ) erhalten werden.

**Darstellung.** Unter Anwendung von  $H_2SO_4$  wurde es früher fast ausschliesslich gewonnen, so als Nebenprodukt bei der Darstellung von  $HNO_3$ , der Pottaschereinigung und auch gegenwärtig noch bei der Verarbeitung der Stassfurter Salze (Chloride). (Die Methoden, um KCl in  $K_2SO_4$  überzuführen, entsprechen genau den für die Sulfatbereitung aus NaCl angewendeten Verfahren (siehe Leblanc-Prozess bei der Sodafabrikation). Aus Vareclaugen und den Mutterlaugen von der NaCl-Gewinnung aus Meerwasser wird es durch Verdampfen und Krystallisirenlassen gewonnen. Zur Darstellung aus Feldspath werden 2 Thle. desselben mit 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Gips heftig geglüht und die Schmelze mit heissem  $H_2O$  ausgelaugt; es scheidet sich zuerst Gips, dann  $K_2SO_4$  ab (Tilgham, Graham-Otto III. 1884. 122).

Die Gewinnung von  $K_2SO_4$  aus den Stassfurter Salzen durch Abscheidung oder doppelte Umsetzung ist erst in neuerer Zeit lohnend geworden. Das in Stassfurt produzierte sulfathaltige Rohsalz besteht vorwiegend aus Kainit, Kieserit ( $MgSO_4 + H_2O$ ), Schönit, die durch Carnallit, Sylvin etc. stark verunreinigt sind; verhältnissmässig rein findet sich Kieserit, nur mit wenig NaCl und Carnallit vermischt. Roher Kieserit kann einem Aufbereitungsverfahren unterworfen werden: Man löst das Salz in  $H_2O$ ; es setzt sich das spezifisch schwere  $MgSO_4$ , gemischt mit NaCl ab, dem durch  $H_2O$  oder dünne Laugen (Waschlaugen) das NaCl entzogen wird; Kieserit bleibt als stärkemehlartiges Pulver zurück (Grüneberg). Die Mehrzahl der Darstellungsweisen von  $K_2SO_4$  aus diesen Salzen beruht auf folgenden Reaktionen:  $MgSO_4$  wird durch KCl in heisser Lsg. leicht in künstlichen Schönit ( $K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$ ) übergeführt. Schönit wird durch KCl-Lsg. unter bestimmten Bedingungen in  $K_2SO_4$  und  $MgCl_2$  zersetzt. — Aus Kieserit  $K_2SO_4$  darzustellen, wurde zuerst von Grüneberg (B. 14. 1179) versucht. Durch Lösen eines Gemisches von 1 Aeq. KCl und 2 Aeqn.  $MgSO_4$  wird, wie oben angegeben, kryst. Schönit bereitet und dieser, mit 1 Aeq. KCl gemengt, bei hoher T. oder unter Druck zersetzt:  $K_2SO_4 + MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2$ , KCl (Carnallit). Schmidtborn lässt die heisse Lauge von Schönit oder  $MgSO_4$  auf trockenes KCl einwirken, dagegen zersetzt Michels kryst. Schönit durch kaltes. KCl-Lsg. Statt des KCl kann man auch Carnallit in dem entsprechenden Aequivalentverhältniss anwenden, erhöht allerdings dadurch den Gehalt der Lsgn. und Krystallen an Cl-Verbindungen, welche durch systematisches Auslaugen entfernt werden müssen (Grüneberg). Zur Gewinnung von  $K_2SO_4$  aus Kainit und den anderen Sulfat enthaltenden Doppelsalzen sind zahlreiche Verfahren angegeben worden. Aus reinem Kainit lassen sich die Cl-Verbindungen durch längeres Liegen an feuchter Luft oder besser durch einen Strom heissen Wasserdampfes in Lsg. bringen, und es bleibt Schönit im kryst. Zustande zurück (Borsche und Brünjes). Gewöhnlich aber ist der Kainit ausserordentlich unrein, namentlich stark mit Carnallit und Sylvin vermischt. Borsche (B. 11. 1851) gewinnt



aus solchem Material durch successive Behandlung mit kaltem oder mässig erwärmtem  $H_2O$  oder Waschlaugen und darauffolgendes Eindampfen ziemlich reines  $K_2SO_4$ . Die Wechselersetzung des  $KCl$  mit  $MgSO_4$  wird durch die Anwesenheit von  $MgSO_4$  gehindert; deswegen setzt Brünjes (B. 11. 259) der Lsg. Alk. zu, welcher  $K_2SO_4$  (gemischt mit wenig  $KCl$ ) sogleich nach der Entstehung niederschlägt und darauf durch Abdestilliren wieder gewonnen wird. Dupré und Hake (B. 13. 210) behandeln feingemahlenen Kainit mit  $MgSO_4$ -Lsg. und erhalten aus den Laugen eine allerdings ziemlich unreine Krystallisation von Schönit. Diese wird mit Kalk gemischt, calcinirt und ausgelaugt:  $K_2SO_4 + MgSO_4 + CaO = K_2SO_4 + MgO + CaSO_4$ . Auch Kainit selbst kann mit günstigem Erfolge dieser Calcination unterworfen werden. (Hieran schliessen sich die Verfahren von Böckel [B. 14. 2076] und E. Meyer [B. 15. 1594]). Aus hauptsächlich chloridhaltigen Rohsalzen (Carnallit etc.) erhält man nach Hake (B. 13. 940) durch Mischen der Lsg. mit Gips und Kieserit in  $H_2O$  unlösliches  $2(KCl + MgCl_2) + MgSO_4 + CaSO_4 = (K_2SO_4 + CaSO_4) + 3MgCl_2$ . Wird dies calcinirt und durch siedendes  $H_2O$  zerlegt, so geht  $K_2SO_4$  in Lsg. — Dupré (Ch. C. 1893. [2] 509) benutzt zur Trennung der K- von den Mg-Verbindungen  $NH_3$ , das bei mehrmaligem Einleiten in die Lsg. zuerst  $Mg(OH)_2$  fällt, dann aber das noch gelöste Mg in Lsg. hält, so dass sich beim Krystallisiren nur die K-Verbindungen ausscheiden. Der  $NH_3$ -Gehalt der Lsg. wird durch Erhitzen mit dem ausgefällten  $Mg(OH)_2$  wieder gewonnen.

Bemerkenswerth sind noch folgende Methoden, aus Schönit (nach einem der oben genannten Verfahren bereitet)  $K_2SO_4$  darzustellen. Nach Precht (B. 14. 2429) wird Schönit durch Glühen mit Kohle theilweise in  $K_2S$ ,  $K_2S_2$  und  $MgO$  zerlegt, während  $SO_2$  entweicht.  $K_2S$  wirkt bei Glühhitze auf das Doppelsalz ein und zerlegt es in  $K_2SO_4$ ,  $MgO$  und  $SO_2$  oder  $H_2S$ . Man laugt dann mit heissem  $H_2O$  aus und lässt erkalten,  $K_2SO_4$  kryst., während  $K_2S$  in Lsg. bleibt. Wendet man eine geringe Menge Kohle an, 1 At. auf 2 Mol. Schönit, so erhält man  $K_2SO_4$  direkt, indem die Bildung von  $K_2S$  vermieden wird:  $2K_2Mg(SO_4)_2 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$ .  $H_2O$  zieht  $K_2SO_4$  aus (Schwarz, D. 219. 353; B. 18. 201c). Müller (B. 18. 464e und 675c) schmilzt ein Gemenge von  $KCl$ ,  $MgSO_4$  (oder Schönit) und  $Fe_2O_3$  (Pyrit-Abbrände) zusammen; es entsteht  $K_2SO_4$  und eine in  $K_2SO_4$ -Lsg. unlösliche Mg-Fe-Verbindung. Zur Darstellung aus  $KCl$  (Sylvin) geben Schmidthorn und Darves an (B. 20. 268c), ges. Lsgn. von  $(NH_4)_2SO_4$  (das sehr wohlfeil) und  $KCl$  in äquivalenten Mengen zu mischen, oder festes  $KCl$  zur heissen Lsg. von  $(NH_4)_2SO_4$  oder umgekehrt dieses in fester Form zur heissen  $KCl$ -Lsg. zu geben. In allen Fällen scheidet sich sofort der grösste Theil von  $K_2SO_4$  als Schlamm ab, beim Eindampfen der Rest, endlich beim Abkühlen  $NH_4Cl$ .

Eigenschaften. Kleine, harte, farblose Krystalle des rhombischen Systems, sechsseitige Pyramiden oder Prismen. Zuweilen kommen auch rhomboëdrische Formen vor (Mitscherlich, P. A. 18. 169; 58. 468; Rammelsberg, Neueste Forschungen 1857. 34; Gmelin-Kraut II. 1. 45). SG. nach:

Karsten	Filhol	Watson	Penny	Stolba
2,6232	2,625	2,636	2,644	2,645 bei 16°

Favre u. Valson Schiff	Schröder	Joule u. Playfair	Kopp	Retgers
2,653 bei 21,8°	2,658 bei 3,9°	2,656 bei 3,9°	2,662	2,666 bei 20°

Geschmack schwach salzig-bitter. S. 1073° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443). Verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen über der Gasflamme in weissen, nicht alkalischen Dämpfen (Boussingault, A. ch. [4] 12. 427; J. 1867. 151). Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Flamme (bei etwa 2300°) 0,127 (die von NaCl = 1 gesetzt) (Bunsen, A. 138. 363). An der Luft zieht es sehr allmählich H<sub>2</sub>O an und zerfliesst zuletzt (Mulder, Scheik. Verh. 1864. 271).

Löslichkeit bei verschiedenen Tn.:

Mulder (Scheik. Verh. 1864. 49)				Andrea (J. pr. 137. 471) nach zwei Methoden bestimmt					
T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit	T.	Lös- lich- keit
0	8,46	55	16,8	0,05	7,300	40,03	14,763	0,05	7,366
5	9,1	60	17,8	4,32	8,156	40,10	14,788	11,15	9,430
10	9,7	65	18,8	11,41	9,487	49,98	16,507	18,75	10,882
15	10,3	70	19,8	18,38	10,815	50,15	16,535	39,88	14,739
20	10,9	75	20,8	19,95	11,107	50,38	16,550	50,41	16,542
25	11,6	80	21,8	20,00	11,114	59,96	18,156		
30	12,3	85	22,8	20,10	11,121	59,94	18,163		
35	13,1	90	23,9	29,88	12,948	69,86	19,724		
40	14,0	95	25,0	30,00	12,972	69,88	19,732		
45	14,9	100	26,2	30,14	12,987				
50	15,8								

Die Löslichkeitskurve, deren Gleichung:  $s = 9,219 + 0,19404(t-10) - 0,0003083(t-10)^2$ , besteht aus zwei Theilen, von denen der erste (zwischen  $t=0$  und 10) die konvexe Seite, der zweite (zwischen  $t=10$  und 70) die konkave Seite der t-Achse zuwendet.

Löslichkeit bei 0° 8,36 (Gay-Lussac, A. ch. 11. 300), 8,5 (Gerardin), 7,31 (Möller, P. A. 117. 386). Nordenskjöld (P. A. 31. 314) berechnete die folgende (logarithmische) Löslichkeitskurve:  
 $\log S = -1,1061 + 0,8117 \left(\frac{t}{100}\right) - 0,3245 \left(\frac{t}{100}\right)^2$ .

Sied. der ges. Lsg. nach:

Gay-Lussac	Griffith	Mulder	Kremers (P. A. 99. 43; J. 1856. 275)
101,5	101,7	102,25	103° Prozentgehalt derselben:
26,33	—	26,75	—

SG. der Lsgn. mit:

1	2	3	4	5	6	7	8	9% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,0082	1,0163	1,0245	1,0328	1,0410	1,0495	1,0579	1,0664	1,0750 bei 15°

(Berlach, Fr. 8. 287).

Andere Bestimmungen siehe bei Kremers (P. A. 96. 92; J. 1855. 295; Struve, Z. [2] 5. 323; Gmelin-Kraut, II. 1. 46). Für Lsgn.



schwacher Konzentration, mit bis zu 2,5%  $K_2SO_4$ , gilt zwischen dem SG. der Lsg. und dem des reinen  $H_2O$  bei gleicher T. die Beziehungs-  
gleichung:  $D_t = d_t + 0,00816 p$  ( $D_t$  = SG. der Lsg.,  $d_t$  = SG. des reinen  
 $H_2O$ ,  $p$  = Prozentgehalt an Salz) (Mac-Gregor, Ch. N. 62. 223, 232;  
Ch. C. 1890. [2] 939). Ueber Volumveränderungen der Lsgn. beim  
Erwärmen siehe Kremers (P. A. 114. 41; J. 1861. 60). In absolutem  
Alk. unlösl., in wässrigem Alk. steigt die Löslichkeit proportional der  
T. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 147; J. 1865. 64). Löslichkeit in  
Alk. von:

10	20	30	40	Gewichtsprozent
3,9	1,46	0,55	0,21	bei 15°

(Schiff, A. 118. 362; J. 1861. 87).

Auch in Glycerin etwas lösl. (Vogel, N. Repert. Pharm. 16. 557;  
J. 1867. 191). In Kalilauge vom SG. 1,35 unlösl. (Liebig, A. 11.  
262), schwierig lösl. in Kaliumacetatlsg. (Stromeyer). Von allen  
K-Salzen am wenigsten in  $NH_3$ -Flüss. lösl. (Giraud, Bl. 43. 552;  
B. 18. 427c; Ch. C. 1885. 529). Gefrierpunktserniedrigung für 1g  
in 100 g  $H_2O$  0,201° (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20), 0,224°  
(de Coppet, A. ch. [4] 24. 535; auch Raoult, C. r. 98. 510); nach  
letzterem die Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) = 39,0. 12 Thle.  
mit 100 Thln.  $H_2O$  erniedrigen die T. um 3,0° (Rüdorff, P. A. 136. 276;  
B. 2. 68). Gefrierpunkt der ges. Lsg. 1,9°; eine Mischung von 10 Thln.  
Salz mit 100 Thln. Schnee nimmt dieselbe T. an (Rüdorff, P. A.  
122. 337; J. 1864. 97).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,248$ ; Molekular-  
refraktion:  $\mu.M = 43,1$  (Doumer, C. r. 110. 41).

Spez. Wärme von  $K_2SO_4 = 0,196$  zwischen 13 und 45° (Kopp,  
A. Suppl. III. 1. 289); 0,19011 zwischen 15 und 98° (Regnault, A.  
ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243). Spez. Wärme der Lsg. ( $K_2SO_4 +$   
 $200H_2O$ ) = 0,940 bei 18° (J. Thomsen, P. A. 142. 337), für Lsgn.  
von 1 Aequivalent Salz in

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. $H_2O$	
	0,9155	0,8965	0,9434	} zwischen 18 u. 23°
Mol.-Wärme	914	1770	3560	
Spez. Wärme	0,9155	0,9020	0,9463	
Mol.-Wärme	914	1781	3571	} zwischen 19 u. 52°

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 290).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +344640 cal.  
(J. Thomsen), +342200 cal. (Berthelot), aus  $K_2, O_2, SO_3 + 273510$  cal.  
(J. Thomsen), der Lsg. aus  $K_2, O, SO_3 + 195850$  cal. (J. Thomsen).  
Neutralisationswärme von  $K_2O$  (gelöst) und  $H_2SO_4$  (gelöst) +31290 cal.  
(J. Thomsen), +31420 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 106), von  
 $2KOH$  (fest) +  $H_2SO_4$  (fest) zu  $K_2SO_4$  (fest) +  $H_2O$  (fest) +81400 cal.  
(Berthelot). Lösungswärme: -6380 cal. (J. Thomsen) bei 18°;  
-6040 cal. (Berthelot), -6040 bis -6290 cal. (Pickering, Ch. N.  
1885. 98; B. 18. 45c). Wärmetönung beim Mischen von  $K_2SO_4$ -Lsg.  
(1 Mol. in 200 Mol.  $H_2O$ ) mit 1 Mol.  $SO_3$  (1 Mol. in 200 Mol.  $H_2O$ )  
-1650 cal., desgl. mit 2 Mol.  $SO_3$  (1 Mol. in 200 Mol.  $H_2O$ ) -2220 cal.  
(J. Thomsen).



Beim Erhitzen und selbst Glühen sehr beständig (s. oben). Beim Glühen im H-Strom wird es reduziert, bei 500° entsteht ein Gemenge von KOH und KSH (letzteres zerlegt sich sofort in  $K_2S$  und  $H_2S$ ), ausserdem wenig rothes Kaliumpolysulfid; Schwieriger ist die Reduktion durch CO, wobei einfach  $K_2S$  und  $CO_2$  entsteht:  $K_2SO_4 + 4CO = K_2S + 4CO_2$  (Reaktionswärme 16,6 Cal.). Reine Kohle wirkt ebenso, aber in O-freier Atmosphäre nur bei der höchsten T. (Berthelot, A. ch. [6] 21. 397). Durch feinvertheiltes Fe wird es beim Rothglühen in  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$  und FeS (d'Heureuse, P. A. 75. 255; J. 1847/48. 372), beim Glühen mit  $NH_4Cl$  (5 bis 8 Thle.) in KCl verwandelt (H. Rose, P. A. 74. 568; Nicholson, Ch. N. 26. 147; Ch. C. 1872. 726). Starke Säuren (HCl etc.) entziehen die Hälfte des KOH und  $KHSO_4$  entsteht (Kane, A. 19. 1). Trockene HCl treibt bei einer T. über 100°  $H_2SO_4$  aus; die Umwandlung ist bereits vor Beginn der Rothglut vollständig (Heusgen, B. 9. 1671; siehe auch Prescott, Ch. N. 36. 178; Ch. C. 1878. 2). Das gepulverte Salz absorbiert den Dampf von  $SO_3$  sehr langsam und entlässt ihn wieder beim Erhitzen (H. Rose, P. A. 38. 122). Die Lsg. zersetzt sich durch Elektrolyse nach der Gleichung:  $K_2SO_4 = 2K + O + SO_3$ , bei längerer Stromdauer wird auch das entstehende KOH und  $H_2SO_4$  elektrolytisch zerlegt (unter Entwicklung von H und O) (Bourgoin, Bl. [2] 12. 435; J. 1869. 151).

$K_2SO_4 + H_2O$  scheidet sich aus der Lsg. ab, welche neben  $K_2SO_4$  auch Kaliumphenylsulfat (benzolsulfosaures Kali  $C_6H_5SO_3K$ ) enthält. Gelbe, sehr harte Kryst., von denen des  $K_2SO_4$  ganz verschieden; können aus siedendem  $H_2O$  umkryst. werden und scheiden sich in grossen Blättern ab, die beim Erhitzen dekrepitiren (Ogier, C. r. 82. 1058; B. 9. 732).

Anwendung. Namentlich bei der Pottaschebereitung nach dem Leblanc-Verfahren, bei der Alaun- und Glasfabrikation, dient auch als Medikament.

**Saures Kaliumsulfat**  $KHSO_4$ ; 100 Thle. enthalten 28,73 K, 0,74 H, 23,54 S, 46,99 O. Zuerst von Rouelle 1754 aus  $K_2SO_4$  dargestellt. Kommt in der Natur als Minesit (vulkanisches Produkt) vor (bei Neapel in seidenartigen Fasern) (Scacchi, J. pr. 55. 54; Dana's Syst. 5. Aufl. 615). Bildung und Darstellung: Beim Abdampfen der Lsg. von 1 Mol.  $K_2SO_4$  in 1,5 oder mehr Mol.  $H_2SO_4$  hinterbleibt eine Salzmasse, die sich um so schneller in eine Flüss. und Krystalle von  $KHSO_4$  verwandelt, je grösser die  $H_2SO_4$ -Menge ist. Aus der Lsg. von 1 Mol.  $K_2SO_4$  in weniger als 1 Mol.  $H_2SO_4$  kryst.  $K_2SO_4$ , die Mutterlauge enthält Kaliumpyrosulfat ( $K_2S_2O_7$ ), das auch in der Mutterlauge von  $KHSO_4$  sich findet, und zwar in um so grösserer Menge, je kleiner das Verhältniss der angewendeten  $H_2SO_4$  zu  $K_2SO_4$  (Jacquelin, A. ch. 70. 311; Gmelin-Kraut II. 1. 48). Bei Dest. von gleichen Mol.  $KNO_3$  und  $H_2SO_4$  verbleibt ein Rückstand von  $KHSO_4$  (Geiger, Mag. Pharm. 9. 251). Tschermak erhielt es durch Mischen von alkoholischem KOH mit  $H_2SO_4$  und Eindampfen. — Eigenschaften: Kryst. nach Jacquelin in Rhomboëdern vom SG. 2,163, bei 197° schmelzend, nach Marignac (A. Min. [5] 9. 6) rhombisch.

Habitus tafelförmig, mit dem SG. 2,478 (Joule und Playfair), 2,305 (Schröder, Dichtigkeitsmessung, Heidelberg. 1873). S. 315,5° (Joule und Playfair), 200° (Mitscherlich), 210° (C. Schultz), geschmolzen ein wasserhelles Oel, das zu einer durchscheinenden, harten, weissen Masse erstarrt. Geschmack sehr sauer, ebenso die Reaktion. 1,07 Thle. lösen sich bei:

0	20	40	100°
in 2,95	2,08	1,59	0,88 Thle. H <sub>2</sub> O

(Kremers, P. A. 92. 497; J. 1855. 294).

Sied. der ges. Lsg. bei 105° (Griffith), 108° (Kremers).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KHSO<sub>4</sub> in 100 g H<sub>2</sub>O = 0,334°, demnach die Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 34,8 (Raoult, C. r. 98. 510). Spez. Wärme zwischen 19 und 51° 0,244 (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289). Wärmetönung bei der Bildung aus K, H, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> + 206020 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 236), Neutralisationswärme von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (fest) + KOH (fest) zu KHSO<sub>4</sub> (fest) + H<sub>2</sub>O (fest) + 48200 cal., von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gelöst) + KOH (gelöst) zu KHSO<sub>4</sub> (gelöst) + H<sub>2</sub>O (flüss.) + 14600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 106, 130). Bei der Bildung aus K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> werden +16640 cal. (J. Thomsen), +15200 cal. (?) (Berthelot) frei. Lösungswärme -3910 cal. für das Verhältniss KHSO<sub>4</sub> + 20 H<sub>2</sub>O, -3970 cal. (KHSO<sub>4</sub> + 50 H<sub>2</sub>O), -3940 cal. (KHSO<sub>4</sub> + 100 H<sub>2</sub>O), -3800 cal. (KHSO<sub>4</sub> + 200 H<sub>2</sub>O), -3530 cal. (KHSO<sub>4</sub> + 400 H<sub>2</sub>O), -3140 cal. (KHSO<sub>4</sub> + 800 H<sub>2</sub>O). Die Verdünnungswärme ist also von dem Verhältniss KHSO<sub>4</sub> + 50 H<sub>2</sub>O an positiv (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 92; Berthelot).

Das Salz zersetzt sich erst bei Glühhitze unter Entwicklung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> und O; der Rückstand besteht aus K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es verbindet sich im geschmolzenen Zustande mit vielen Salzen zu Doppelsalzen, wobei deren Säure ausgetrieben wird (mit NaCl entwickelt es HCl, mit MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> etc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gay-Lussac, Mitscherlich, P. A. 18. 152, 173). Durch Kohlenoxyd (CO) wird es in der Glühhitze zu K<sub>2</sub>S reduziert, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> entweichen (Stammer, P. A. 82. 135; J. 1851. 307). Die Lsg. in H<sub>2</sub>O (kaltem und warmem) zersetzt sich um so stärker, je grösser die Verdünnung (bis zu einer gewissen Grenze), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet sich ab und es bleibt freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Flüss. Die Kryst. werden daher durch kaltes H<sub>2</sub>O getrübt; ebenso wirkt kochender Alk. (Geiger, Mag. Pharm. 9. 251; Graham, Phil. Mag. J. 6. 331).

H. Rose stellte ein Hydrat KHSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O dar durch Lösen von KHSO<sub>4</sub> in so viel H<sub>2</sub>O, dass ein Theil des Salzes ungelöst bleibt, und Filtriren in der Hitze; beim Erkaltenlassen der Lsg. hinterbleibt eine talgartige, grobkrystallinische Masse von der oben genannten Zusammensetzung. Die Lsg. in H<sub>2</sub>O zersetzt sich in dreiviertelgesättigtes Salz [K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, s. dieses] und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (P. A. 82. 549; J. 1851. 300). Verwendung: Wegen der Eigenschaft, in höherer T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abzugeben, dient KHSO<sub>4</sub> in der Analyse zum Aufschliessen solcher Mineralien, welche von gewöhnlicher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei deren Sied. noch nicht angegriffen werden.

**Dreiviertelgesättigtes Kaliumsulfat** K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Wird KHSO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O gelöst und eingedampft, so kryst. nacheinander K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dieses Salz und KHSO<sub>4</sub>. Monokline, scheinbar rhomboëdrische Kryst. (Marignac,

A. Min. [5] 9. 7; J. 1856. 320). Das gleiche Salz erhielt in kryst. Krusten H. Rose aus der Lsg. von  $\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (P. A. 82. 549; J. 1851. 300).

**Zweidrittelgesättigtes Kaliumsulfat**  $\text{K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ . Aus der Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kryst. oft asbestartige Fäden dieses Salzes aus (Philipps, Phil. Mag. Ann. 1. 429). Berthelot erhielt ein ähnliches Salz:  $4\text{K}_2\text{O}, 7\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  durch Auflösen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als feine Nadeln, welche durch überschüssige Säure in das viertelges. Salz übergeführt werden (A. ch. [4] 30. 442; siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 47).

**Viertelgesättigtes Kaliumsulfat**  $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$ . Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit nicht ganz 3 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein fester Krystallkuchen. Eine Probe davon, in eine Lsg. gebracht, die aus 1 Thl.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und etwa 5 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besteht, bewirkt darin Kryst. von langen, farblosen, glänzenden Säulen des Salzes (unter T.-Steigerung von 24 auf  $50^\circ$ ). S.  $95^\circ$  (C. Schultz-Sellack, P. A. 133. 137; J. 1868. 153). Lescouer beschreibt ein Salz:

**Kaliumquadrifosfat**  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{13}, 6\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}, 4\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O})$  (Lescouer) durch Auflösen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in heissem Vitriolöl erhalten. Grosse perlglänzende Blätter, bei  $61^\circ$  schmelzend; verlieren bei  $235^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und werden beim Auflösen in  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (C. r. 78. 1044; B. 7. 653).

**Kaliumchlorosulfat** (?). Wasserfreier Dampf von  $\text{SO}_3$  wird von gepulvertem KCl beim starken Abkühlen reichlich absorbiert; das Produkt ist eine durchscheinende, harte Masse, die bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz heftig HCl, beim Erhitzen Cl und  $\text{SO}_2$  (gleiche Volumina) entwickelt und einen Rückstand von Kalium(pyro?)sulfat hinterlässt (H. Rose, P. A. 28. 120). C. Schultz-Sellack fand für eine, nach dem angegebenen Verfahren bereitete körnig-krystallinische Masse die Zusammensetzung annähernd zu  $\text{KCl}, 8\text{SO}_3$  (B. 4. 113). Williamson (Soc. 10. 97; J. 1857. 440) und Schiff (A. 126. 167; J. 1863. 119) bezeichnen diese Verbindung als Kaliumchlorosulfat. Beim Zusammenschmelzen mit  $\text{KHSO}_4$  wird sie in HCl und Kaliumpyrosulfat zerlegt:  $\text{KSO}_3\text{Cl} + \text{KHSO}_4 = \text{HCl} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Wie KCl reagiren auch die Fl-, Br- und J-Metalle, aber letztere unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Br und J (C. Schultz-Sellack l. c.).

**Kaliumjodatsulfat**. Beim Erhitzen von  $\text{KJO}_3$  mit überschüssiger verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdunsten bei  $25^\circ$  erhält man Kryst. von dreifachjodsaurem Kali  $[\text{KH}_2(\text{JO}_3)_3]$ , aus der Mutterlauge Kaliumjodatsulfat. Zusammensetzung und Krystallform wurden verschieden gefunden. Die Kryst. von Serullas (A. ch. 43. 117; P. A. 18. 97) hatten die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{J}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{O}, 2\text{SO}_3$ , aus deren wässriger Lsg.  $\text{KHJ}_2\text{O}_6$  und  $\text{KHSO}_4$  krystallisirten (siehe auch Millon, A. ch. [3] 9. 410; Berzelius, J. B. 24. 174). Rammelsberg fand:  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{J}_2\text{O}_5, 4(\text{K}_2\text{O}, 2\text{SO}_3)$ , neuerdings auch:  $7\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, 3\text{J}_2\text{O}_5, 12\text{SO}_3$  (P. A. 97. 96; J. 1856. 299; Chem. Abh. 1888. 32). Marignac erhielt prismatische Kryst. (des monoklinen Systems) von der Zusammensetzung:  $\text{KJO}_3, \text{KHSO}_4$  (A. Min. [5] 9. 47; J. 1856. 299). Siehe auch Gmelin-Kraut (II. 1. 67). Blomstrand (J. pr. 148. 317) erhielt kürzlich aus einer Lsg., enthaltend 1 Mol. Kaliumpyrosulfat und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Kaliumjodat, glänzende prismatische Kryst., die nach der chemischen Zu-



sammensetzung und den krystallographischen Eigenschaften mit den von Marignac erhaltenen identisch waren.

**Kaliumdijodosulfat**  $K_2SO_3J_2$  entsteht bei Einwirkung von J oder J-Stärke auf Kaliumsulfid. Ferner siehe Gmelin-Kraut I. 2. 558 bei  $NH_4$ -Salz. Sechseckige Säulen, isomorph mit  $K_2SO_4$ , an der Luft und im Lichte leicht zersetzlich. In J, 14 Thln.  $H_2O$  von  $15^\circ$  lösl. (Zinno, N. Repert. 20. 449; Ch. C. 1871. 579).

**Kaliumpyrosulfat**  $K_2S_2O_7$ ; 100 Thle. enthalten 30,72 K, 25,27 S, 64,01 O. Bildung und Darstellung. Bildet sich: 1. Durch Vereinigung von 1 Mol.  $K_2SO_4$  mit 1 Mol.  $SO_3$  oder  $H_2SO_4$  (im zweiten Falle unter Austritt von  $H_2O$ ). 2. Durch Austritt von  $H_2O$  aus 2 Mol.  $KHSO_4$ . 3. Durch Umsetzung zwischen Kaliumchlorosulfat (s. dieses) und  $KHSO_4$  ( $KSO_3Cl + KHSO_4 = HCl + K_2S_2O_7$ ) oder  $K_2SO_4$  und Sulfurylhydroxylchlorid  $SO_2Cl(OH)$ . Darstellung in der Technik:  $KHSO_4$  wird, am besten im luftverd. Raum, auf 300 bis  $320^\circ$  erh.; das erhaltene  $K_2S_2O_7$  ist frei von Verunreinigungen (Baum, B. 20. 752c; Ch. C. 1887. 1420). Man kann auch, die Darstellung von  $KHSO_4$  übergehend,  $K_2SO_4$  mit  $H_2SO_4$  (je 1 Mol.) zusammenschmelzen (bei schwacher Glühhitze), bis die Masse in ruhigen Fluss kommt (C. Schultz-Sellack, Dissert., Berlin 1868. 36; B. 4. 111). Es ist nach Jacquelain und Geiger Nebenprodukt bei der Darstellung von  $KHSO_4$  aus der Lsg. von  $K_2SO_4$ , während es Schultz-Sellack auf diesem Wege nicht erhielt. Zur Darstellung im Laboratorium eignen sich ausser den angeführten noch die folgenden Methoden: 1. Man lässt  $SO_3$  auf  $K_2SO_4$  einwirken. Nach Schultz-Sellack geht die Bildung von  $K_2S_2O_7$  nur unter hohem Druck vor sich; H. Schulze (B. 17. 2706) gelang es, auch ohne Druckvermehrung die Vereinigung zu bewirken, welche unter lebhafter Wärmeentwicklung stattfand; nach dem Abdestilliren des Ueberschusses von  $SO_3$  hinterblieb eine ohne Zersetzung schmelzbare Masse von fast reinem Pyrosulfat. Berthelot erhielt es auch beim Zusammenschmelzen von  $SO_3$  und  $K_2SO_4$  bei  $180^\circ$  im  $CO_2$ -Strom (A. ch. [4] 30. 433). 2. KCl wird mit  $H_2O$ -freier  $H_2SO_4$  erh.; Nebenprodukt ist dabei Pyrosulfurylchlorid. — Eigenschaften: Kryst. in prismatischen Nadeln vom SG. 2,277; S.  $210^\circ$  (Jacquelain), über  $300^\circ$  (Schultz-Sellack). Löst man in der gerade nothwendigen Menge heissen  $H_2O$ , so kryst. es nach Jacquelain unverändert aus; nach längerer Zeit aber werden die Kryst. von Pyrosulfat durch Nadeln von  $KHSO_4$  ersetzt (A. ch. 70. 311). Ist  $H_2O$  im Ueberschuss, so wird es schneller zersetzt. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat setzt es sich in Kaliumthiosulfat und  $KHSO_4$  um:  $K_2S_2O_7 + KSH = K_2S_2O_3 + KHSO_4$ . Wärmetönung bei der Vereinigung von  $K_2SO_4$  und  $SO_3$  +13000 cal., bei der Bildung von  $K_2S_2O_7$  aus den Elementen +236600 cal. Beim Lösen in  $H_2O$  werden zuerst 1910 cal. absorhirt, dann 580 cal. frei. (Die Wärmeentwicklung deutet auf die Vereinignng des Salzes mit  $H_2O$  zu  $KHSO_4$ , Berthelot, A. ch. [4] 30. 433; B. 5. 826; Ch. C. 1883. 164). Die bei der Hydratation von  $K_2S_2O_7$  zu 2  $KHSO_4$  entwickelte Wärme beträgt 4300 cal. (Berthelot).

**Saures (halbgesättigtes) Kaliumpyrosulfat**  $KHS_2O_7$ . Kryst. in Prismen aus der Lsg. des vorigen in starker rauchender  $H_2SO_4$ . S.  $168^\circ$ . An der Luft beständig (Schultz-Sellack, B. 4. 111).

**Kaliumoctosulfat**  $K_2S_8O_{25}$  ( $K_2O, 8SO_3$ ). Wenn man reines  $SO_3$  im zugeschmolzenen Rohr mit reinem wasserfreiem  $K_2SO_4$  langsam erh., so kryst. aus dem geschmolzenen  $SO_3$  Prismen (anscheinend mit rechtwinkliger Basis). Durch Abgiessen des flüss.  $SO_3$ , Schmelzen, Wiederabgiessen etc. erhält man das Salz rein. Schmilzt im Anhydrid bei ca.  $80^\circ$  und gibt beim Erhitzen  $K_2S_2O_7$ , dann  $K_2SO_4$  und  $SO_3$  (R. Weber, B. 17. 2497).

**Kaliumpersulfat**  $K_2S_2O_8$ . Siehe Bd. I. S. 651. Kryst. triklin, in Tafeln oder Prismen (Fock, Z. Kryst. 22. 29; Ch. C. 1893. [2] 745). Die neutrale Lsg. bildet mit Hg ein unlösl. basisches Sulfat. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 118000 cal. Neutralisationswärme:  $KOH + HSO_4 = 13700$  cal. (ber.). Zersetzungswärme:  $2KSO_4$  (gel.) +  $H_2O = H_2SO_4$  (verd.) +  $K_2SO_4$  (gel.) +  $O = 38400$  cal.  $2KSO_4$  (gel.) +  $H_2O = 2KHSO_4 + O = 36300$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 21. 182; C. r. 114. 875; Ch. C. 1892. [1] 773).

**Kaliumthiosulfat**  $K_2S_2O_3$ ; 100 Thle. enthalten 41,11 K, 33,68 S, 25,21 O. Ueber die Bildung siehe Bd. I. S. 614. Darstellung: 1. Man fügt eine heisse Lsg. von Kaliumbichromat in kleinen Portionen zu heisser, wässriger Kaliumschwefelleber. (Beim umgekehrten Verfahren entsteht nur  $K_2SO_4$ .) Nach jedem Zusatz warte man, bis die Lsg. grün geworden, d. h. Kaliumbichromat vollständig reduziert ist. Die von  $Cr_2O_3$  abfiltr. Flüss. wird bei niederer T. ( $30^\circ$ ) eingedampft (Döpping, A. 46. 172; Kessler, P. A. 74. 274; J. 1847/48. 367). — 2. Alkoholische  $K_2S_3$ -Lsg. wird (in einer lose verschlossenen Flasche) zur Oxydation der Luft ausgesetzt. Es scheiden sich Kryst. von zwei Hydraten des Thiosulfats aus (s. unten), die durch Waschen mit Alk. von  $K_2S_3$  befreit werden (Berzelius). — 3. Konz.  $K_2SO_3$ -Lsg. wird mit S gekocht (es entstehen gleichfalls zwei Hydrate, Kessler). — 4. Man vermischt alkoholische KSH-Lsg. mit  $K_2S_2O_7$  (Drechsel, J. pr. [2] 5. 367).

$3K_2S_2O_3 + H_2O$  kryst. aus der nach den Methoden 1 bis 3 erhaltenen Lsg. (Rammelsberg, P. A. 56. 296; Kessler l. c.); am besten stellt man es dar, indem man S mit KOH kocht,  $SO_2$ -Lsg. zufügt und eindampft (bei  $40^\circ$ ). Beim Verdunsten über  $H_2SO_4$  entstehen grosse, durchsichtige Kryst.. Krystallsystem monoklin, Habitus prismatisch (Fock und Klüss, B. 22. 3096; Wyruboff, Bl. soc. franç. de Minér. 13. 152; Ch. C. 1890. [2] 686). Geschmack kühlend, hinterher bitter (Kirchhoff). In  $H_2O$  sehr lösl., in Alk. unlösl. Bei etwa  $200^\circ$  entweicht alles  $H_2O$ .

$K_2S_2O_3 + H_2O$  kryst. aus der Mutterlauge des vorigen (nach Methode 1 dargestellt). Sechseckige Säulen oder feine Nadeln. Verlieren bei  $100^\circ$  das  $H_2O$ . [Wurde bisher nur von Döpping (l. c.) erhalten].

$3K_2S_2O_3 + 5H_2O$ . Die Mutterlauge des ersten Hydrats setzt beim Schütteln Krystallkörner ab, deren Lsg. in warmem  $H_2O$  beim Erkalten  $K_2S_2O_3 + 5H_2O$  liefert. Grosse, glänzende, rhombische Kryst., vielleicht hemimorph, Habitus pyramidenförmig; bei niederer T. ( $0^\circ$ ) erhaltene Kryst. sind meist tafelförmig. Luftbeständig, verwittern bei  $40^\circ$  oder neben  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  verlieren sie ihr Krystallwasser (Kessler, Döpping). Das entwässerte Salz löst sich leicht in  $H_2O$ ; die Lsg. ist beständig (Kessler). In Alk. unlösl. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Na-Salz (siehe auch Bd. I. S. 615), zersetzt sich bei 220 bis  $225^\circ$  (Pape,



P. A. 122. 408; J. 1864. 57), in einer N-Atmosphäre erst oberhalb  $430^{\circ}$  unter Schwarzfärbung; die Zersetzung ist dann bei  $470^{\circ}$  vollständig (Berthelot, C. r. 96. 146; Ch. C. 1883. 147); bei Gegenwart von  $H_2O$  oder von O der Luft sublimirt etwas S (Rammelsberg). Essigsäure, selbst starke, wirkt nur sehr schwach ein (Mathieu-Plessy, C. r. 101. 59; Ch. C. 1855. 673). Na (oder Natriumamalgam) reduziert es theilweise zu Sulfid:  $K_2S_2O_3 + 2Na = KNaS + KNaSO_3$  (Spring, B. 7. 1161). Ueber andere Zersetzungen siehe Bd. I. S. 615.

Spez. Wärme des wasserfreien Salzes zwischen  $20$  und  $100^{\circ}$  0,197 (Pape, P. A. 112. 408). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen (letzte Resultate) +139000 cal. (für  $K_2S_2O_3$  fest). Der Vereinigung von  $SO_2$  und  $K_2S$  zu  $K_2S_2O_3$  nach:  $2K_2S + 3SO_2 = 2K_2S_2O_3 + S$  (siehe Bd. I. S. 615) entspricht die Wärmetönung +56200 cal. (bei  $0^{\circ}$ ) (Berthelot, A. ch. [5] 9. 155). Lösungswärme bei  $10^{\circ}$  -2490 cal. (Berthelot, A. ch. [6] 17. 468), frühere Bestimmungen -2280 cal. (A. ch. [5] 9. 157); von  $K_2S_2O_3 + H_2O$  (?) -3066 cal.

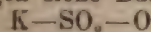
**Kaliumdithionat**  $K_2S_2O_4$ . Bildung. Siehe Bd. I. S. 652. Darstellung. Wird eine konz. Lsg. von  $KHSO_3$  mit Bleisuperoxyd ( $PbO_2$ ) digerirt, so werden Kaliumdithionat und Kaliumsulfat gebildet (Rathke, A. 161. 171). Das erstere Salz erhält man auch durch doppelte Umsetzung zwischen Baryumdithionat und  $K_2CO_3$  oder  $K_2SO_4$  in der Siedehitze, oder von Mangandithionat mit  $KOH$ ; man filtr. und dampft ein. Bequemer ist die Herstellung durch Kochen einer Lsg. von  $K_2SO_3$  mit feingepulvertem Braunstein und Eindampfen (v. Hauer). — Eigenschaften: Farblose Kryst. des hexagonalen Systems, Habitus prismatisch, sie drehen die optische Polarisationssebene gleich stark nach rechts oder links (etwa ein Drittel so stark wie Quarz); die Lsg. ist optisch inaktiv (Pape, P. A. 139. 224; Bichat, Bl. [2] 20. 436; Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 661). SG. 2,277 (Topsoë). Geschmack rein bitter. Luftbeständig, verknistert in der Hitze und hinterlässt  $K_2SO_4$ . Lösl. in 16,5 Thln.  $H_2O$  von  $16^{\circ}$ , in 1,58 Thln. siedendem  $H_2O$ ; in Alk. unlösl.

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 415720 cal. (J. Thomson, Thermochem. Unters. II. 259), 411400 cal. (Berthelot, Ch. C. 1883. 164); aus  $K_2O, O_2, 2SO_2$  273570 cal. Neutralisationswärme von  $K_2O$  (gelöst) und  $S_2O_5$  (gelöst) 27070 cal. Lösungswärme -13010 cal. Bei der Zersetzung:  $K_2S_2O_4 = K_2SO_4 + SO_2$  ist die Wärmetönung 0 (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 259; III. 191, 236).

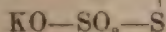
**Kaliumtrithionat**  $K_2S_3O_6$ . Bildung siehe Bd. I. S. 657. Darstellung. Um das Salz aus Kaliumsulfid ( $K_2S$ ) und Chlorschwefel ( $S_2Cl_2$  oder  $SCl_2$ ) zu bereiten, fügt man letzteres tropfenweise zur wässerigen Lsg. des ersten; nachdem die Reaktionswärme verschwunden, scheiden sich Kryst. von Kaliumtrithionat aus. Die Mutterlauge enthält noch  $K_2S_2O_3$  (Spring, B. 6. 1108). Auch durch Einleiten von  $SO_2$  in Lsgn. von  $K_2S_2O_3$  oder  $K_2S$  (in welchem Falle zuerst  $K_2S_2O_3$  entsteht) wird es leicht erhalten (Plessy, Langlois, P. A. 74. 150; J. pr. 47. 30, 40). — Eigenschaften. Kryst. in drei Formen: 1. dünnen, vierseitigen Prismen (Plessy und Watts, J. pr. 33. 348), 2. geraden, rhombischen Säulen (de la Provostaye, A. ch. [3] 3. 354; Rammelsberg, Neueste Forschung 1857. 27), 3. in rhombischen Nadeln (Baker, Ch. N. 36. 203; Ch. C. 1878. 17).



Vergl. auch Rathke, J. pr. [2] 1. 35. Geschmack bittersalzig. Luftbeständig, neutral. In  $H_2O$  lösl.; die Lsg. um so schneller zersetzbar, je höher die T. In Alk. unlösl. (Langlois, A. 40. 102; Kessler, P. A. 74. 270). Br wirkt auf die Lsg. stark oxydirend:  $K_2S_3O_6 + 4Br_2 + 6H_2O = 2KBr + 3H_2SO_4 + 6HBr$ . Kalilauge zerlegt es nach der Gleichung:  $2K_2S_3O_6 + 6KOH = K_2S_2O_3 + 4K_2SO_3 + 3H_2O$  (Berthelot, A. ch. [6] 17. 443, 474; C. r. 108. 925). Ueber andere Zersetzungen siehe Bd. I. S. 654. Konstitution nach Debus (Ch. N.

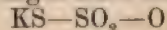


57. 88):

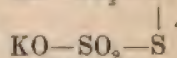


Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: +405850 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 236), +416000 cal. bei Anwendung von octaëdrischem S (Berthelot l. c.). Lösungswärme —1315 cal. (J. Thomsen), —13020 cal. (Berthelot). Reaktionswärme bei der Einwirkung von Br:  $K_2S_3O_6$  (gelöst) + 8Br (gelöst in KBr) + 6H<sub>2</sub>O = 2KBr + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6HBr (alles gelöst) bei 10° +74700 cal.; bei der Einwirkung von KOH:  $2K_2S_3O_6$  (gelöst) + 6KOH (gelöst) =  $K_2S_2O_3$  (gelöst) + 4K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (gelöst) + 3H<sub>2</sub>O + 18500 cal. (Berthelot).

**Kaliumtetrathionat**  $K_2S_4O_6$ . Bildung. Siehe Bd. I. S. 655. Darstellung. 1. J wird allmählich einer Lsg. von  $K_2S_2O_3$  zugefügt, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet (zu starkes Erwärmen ist zu vermeiden, weil das Tetrathionat in Trithionat und S zerfällt). Das Salz scheidet sich leicht ab und wird durch Waschen mit absolutem Alk. von KJ befreit. Löst man es in warmem  $H_2O$ , filtr. vom ausgeschiedenen S ab, fügt Alk. zu, bis die dadurch entstandene Fällung sich kaum noch löst, lässt dann erkalten, so erhält man es in grossen Kryst. — 2. Man versetzt die Wackenroder'sche Flüss. (siehe Bd. I. S. 655, 656) mit einer alkoholischen Lsg. von Kaliumacetat; das Salz scheidet sich dann als feinkörniger Niederschlag ab. — Eigenschaften. Kryst. im monoklinen System, Habitus tafelförmig (Fock und Klüss, B. 23. 2428; Ch. C. 1891. 2. 522; Zeitschr. f. Krystallogr. 19. 236). Beständig, wenn die Kryst. keine Mutterlauge einschliessen; im anderen Falle zersetzen sie sich in Kaliumtrithionat und S (Kessler, P. A. 74. 254; J. 1847/48. 375). Das trockene Salz zersetzt sich erst weit oberhalb 125° und gibt dabei S und SO<sub>2</sub> ab, während K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurückbleibt. Die anderen Zersetzungen siehe Bd. I.



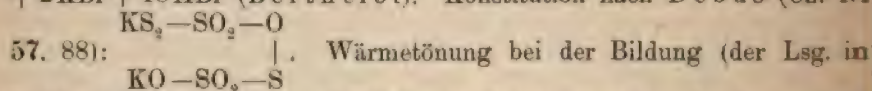
S. 655. Konstitution nach Debus (Ch. N. 57. 88):



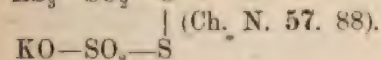
Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 397210 cal.; bei der Bildung aus  $K_2O_2, S_2, 2SO_2$  255050 cal. Lösungswärme —12460 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 264; III. 236).

**Kaliumpentathionat**  $K_2S_5O_6$ . Bildung. S. Bd. I. S. 656. Darstellung. Beim vollständigen Neutralisiren von Wackenroder'scher Flüss. mit KOH erhielten Curtius und Henkel (J. pr. 145. 137) nacheinander Kryst. von gewässertem Pentathionat,  $K_2S_5O_6 + 2H_2O$ ,  $K_2SO_4 + H_2O$ , endlich von  $H_2O$ -freiem  $K_2S_5O_6$ . Diese Verbindungen scheiden noch unterhalb 100° Zersetzung in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, S (und H<sub>2</sub>O), können auch nicht aus der Lsg. in  $H_2O$  umkryst. werden, weil sie sich bei einer gewissen Konzentration in Kaliumtetrathionat und S

zersetzen, nach Zusatz von konz. Alkali fällt ebenfalls S. Dieselben Resultate erzielte Lewes (Ch. N. 43. 41) beim Abdampfen der vollständig neutralisirten Wackenroder'schen Flüss. im Vakuum über  $H_2SO_4$ . Das Hydrat  $K_2S_5O_6 + H_2O$  hatte bereits Shaw (Soc. 1883. 351) dargestellt. Debus analysirte ein Salz  $K_2S_5O_6 + 3H_2O$ , ebenfalls aus Wackenroder's Flüss. erhalten (s. a. Baker, Am. Chem. Pharm. 244. 76).  $2K_2S_5O_6 + 3H_2O$  stellten Fock und Klüss (B. 23. 2428; Ch. C. 1891. 2. 523) neben Kaliumtetrathionat dar: Wackenroder'sche Flüss. wird bei  $35^\circ$  konz., vom ausgeschiedenen S abfiltr., Kaliumacetat zugefügt und die Flüss., ohne zu erwärmen, verdunstet. Die zurückgebliebene Salzmasse wird in 1%iger  $H_2SO_4$  gelöst, worauf sich beim Stehen über  $H_2SO_4$  zuerst Kaliumtetrathionat, dann ein Gemisch von diesem mit viel Pentathionat, zuletzt dieses allein ausscheidet. Durch Umkryst. und Auslesen wird das letztere rein erhalten. Rhombische Kryst. mit prismatischem Habitus. Das von Rammelsberg (N. Forsch. 1857. 28) beschriebene, als Kaliumpentathionat angesehene Salz war Kaliumtetrathionat (Fock und Klüss l. c.). Ueber Zersetzungen s. Bd. I. S. 657. Die Reaktion mit KOH ist durch die Gleichungen:  $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 3K_2S_2O_4 + 2K_2SO_3 + 3H_2O + 2S$  (Lewes, Soc. 1882. 300; B. 15. 2222) oder  $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 3K_2SO_3 + 2K_2S_2O_3 + 3H_2O + 3S$  (Takamatsu und Smith, Soc. 1882. 162; B. 15. 1440),  $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 5K_2S_2O_3 + 3H_2O$  (Berthelot, A. ch. [6] 17. 455, 472) wiedergegeben worden. Br wirkt (wie auf die anderen Salze von Thionsäuren) oxydirend:  $K_2S_5O_6 + 10Br_2 + 14H_2O = 5H_2SO_4 + 2KBr + 18HBr$  (Berthelot). Konstitution nach Debus (Ch. N.



57. 88): Wärmelösung bei der Bildung (der Lsg. in  $H_2O$ ) aus den Elementen +203500 cal. Bei der Reaktion der Lsg. mit Br werden 19500 cal. entwickelt, mit KOH 24100 cal. (Berthelot l. c.). Debus entdeckte in der neutralisirten Wackenroder'schen Lsg. das Salz einer Hexathionsäure  $K_2S_6O_{11}$ , das nach ihm vielleicht konstituiert ist:



## Kalium und Stickstoff.

**Kaliumamid**  $KH_2N$ . 1811 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt. K, in trockenem  $NH_3$  erwärmt, wird in eine anfangs tiefblaue, dann olivengrüne, geschmolzene Masse verwandelt. Dabei absorbiert K 2 Volumina  $NH_3$ , das Doppelte des Volumens von H, welchen es aus  $H_2O$  entwickeln würde; ausserdem wird ein Volumen H frei, so dass die Zusammensetzung der neuen Verbindung  $KH_2N$  ist und die Bildungsgleichung  $K + NH_3 = KNH_2 + H$ . Man erh. vorthellhaft K in einer Röhre, die mit  $NH_3$  gefüllt, bis zum Schmelzen, alsbald werden blaue Streifen auf der metallglänzenden Oberfläche sichtbar, und zuletzt ist alles Metall in eine tiefblaue, bei durchfallendem Licht grüne Flüss. umgewandelt. Beim Erkalten in  $NH_3$  erstarrt dieselbe zu einer gelblichbraunen oder fleischfarbenen Masse, zuweilen von kryst. Gefüge (Baumert und



Landolt, A. 111. 1; J. 1859. 125). Titherley (Ch. N. 69. 143; Ch. C. 1894. [1] 819) erh. K in einer eisernen Retorte und in einer Atmosphäre von  $\text{NH}_3$  auf 300 bis 400°. Das Produkt ist kryst. und sublimirt beim Erhitzen auf 400°. S. etwas über 100°, nach Titherley schwerer schmelzbar als Natriumamid. Leitet die Elektrizität nicht (Davy). In der Glühhitze entwickelt die Verbindung  $\text{NH}_3$ , dann auch H und N (im Volumverhältniss 3:1); es hinterbleibt grünschwarzes, unschmelzbares Stickstoffkalium (s. dieses). Das Volumen des ganzen entwickelten Gases, als  $\text{NH}_3$  betrachtet, beträgt etwa zwei Drittel von dem Gasvolumen, was bei der Bildung von Kaliumamid verschwunden war:  $3\text{KNH}_2 = \text{K}_3\text{N} + 2\text{NH}_3$ . Beim Erhitzen mit Metallen entsteht N,  $\text{NH}_3$  und wenig H; eine K-Legirung (mit wenig Stickstoffkalium) bleibt zurück. Verbrennt in O und in Luft mit glänzendem Licht zu  $\text{KOH}$ , N wird frei.  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt unter Erwärmen ein und treibt  $\text{NH}_3$  aus. An der Luft zerfällt es in  $\text{NH}_3$  und  $\text{KOH}$ . Säuren und Alkalien wirken wie  $\text{H}_2\text{O}$  (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 1. 337; Davy, Phil. Trans. 1809. 40, 450). Mit  $\text{HCl}$  entsteht  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Landolt und Baumert, daselbst auch die anderen Zersetzungen).

Wirken  $\text{NH}_3$  und O zusammen auf K ein, so entsteht eine Verbindung von Kaliumamid mit Kali als tiefblaue, geschmolzene Masse, die sich beim Ueberleiten von O oder Luft unter Entfärbung zersetzt und  $\text{KOH}$  zurücklässt (Weyl, P. A. 123. 358; J. 1864. 164).

**Kaliumnitrid** Stickstoffkalium  $\text{K}_3\text{N}$ . Ueber die Bildung siehe vorige Verbindung. Grünschwarze, unschmelzbare Masse, nach dem Glühen schwarz. Leitet die Elektrizität. Zerfällt beim heftigen Glühen ohne zu schmelzen in seine Bestandtheile. An der Luft entzündet es sich und brennt mit dunkelrother Flamme; beim Erhitzen mit  $\text{HgO}$  wird N entwickelt. Von  $\text{H}_2\text{O}$  wird es unter Aufbrausen in  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$  und eine Spur H zersetzt. P und S geben mit ihm entzündliche Gemische, welche mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  entwickeln (Davy). — Titherley (l. c.) konnte ein Kaliumnitrid nicht erhalten, nach ihm zerfällt Kaliumamid beim Erhitzen in die Elemente.

**Kaliumhyponitrit**  $\text{KNO}$  oder  $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (?). Bisher nur in Lsg. bekannt, die auf verschiedene Weise dargestellt wird: durch Elektrolyse von  $\text{KNO}_2$ , durch Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KNO}_2$ , von frischgefälltem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  auf  $\text{KNO}_2$ , durch doppelte Umsetzung zwischen Silberhyponitrit und  $\text{KCl}$  (s. untersalpetrige Säure). Beim Neutralisiren von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{K}_2\text{O}$  (Lsgn.) ( $\text{N}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) (?) werden +5350 cal. frei;  $\text{K}_2\text{O}$  (gelöst) und das Anhydrid  $\frac{1}{2}\text{N}_4\text{O}_3$  (?) (gelöst) ergeben +5400 cal. Neutralisationswärme der hyposalpetrigen Säure und  $\text{KOH}$ , berechnet aus der Umsetzungswärme von  $\text{SrN}_2\text{O}_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ : +7800 cal. Bei der Umsetzung von Silberhyponitrit ( $\text{Ag}_3\text{N}_4\text{O}_4$ ?) mit  $\text{KCl}$  werden +5500 cal. entwickelt (Berthelot und Ogier, A. ch. [6] 4. 247; 18. 574; Ch. C. 1883. 118).

### Kaliumnitrit.

$\text{KNO}_2$ ; 100 Thle. enthalten 45,94 K, 16,49 N, 37,57 O.

**Bildung.** 1. Durch Sättigen von  $\text{KOH}$  mit salpetrigsauren Dämpfen (aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder Stärke mit  $\text{HNO}_3$ ) oder Untersalpetersäure



im Gemisch mit  $\text{KNO}_3$  (Fritzsche, P. A. 49. 134). — 2. Durch doppelte Umsetzung. — 3. Durch Reduktion von  $\text{KNO}_3$  in Lsg., namentlich mit Zn. — 4. Beim Erhitzen von  $\text{KNO}_3$  für sich oder mit metallischen Beimengungen; im ersteren Falle gelingt es aber nicht, alles  $\text{KNO}_3$  zu zersetzen.

**Darstellung im Laboratorium.** a) Nach Bildungsweise 2 wird es leicht erhalten; z. B. durch Umsetzung zwischen  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  und  $\text{KCl}$  resp.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Berzelius; J. Lang, P. A. 118. 281; J. 1862. 99). Die abfiltr. Lsg. wird im Vakuum verdampft; die Kryst. im H-Strom, zuletzt bei  $100^\circ$  getrocknet. Die Methode ergibt reines  $\text{KNO}_2$ . Von gleicher Beschaffenheit ist das aus Amylnitrit und alkoholischem  $\text{KOH}$  dargestellte (Chapman, J. 1867. 187). — b) Man versetzt eine ges.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. mit ein Zehntel des Volumens Ammoniakwasser, trägt nach und nach Zinkpulver ein und erhält die T. unterhalb  $50^\circ$ . Die Lsg. wird von Zeit zu Zeit mittelst Alk. (der  $\text{KNO}_3$  fällt) auf Gehalt an  $\text{KNO}_3$  geprüft. Man lässt zuletzt erkalten, giesst vom Zn ab, verjagt  $\text{NH}_3$  und fällt das gelöste Zn mittelst  $\text{CO}_2$ . Das Filtr., mittelst  $\text{HNO}_3$  von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  befreit, scheidet beim Eindampfen  $\text{KNO}_3$  ab; die Mutterlauge enthält  $\text{KNO}_2$  (Stahlschmidt, P. A. 128. 466; J. 1866. 153). Le Roy empfiehlt (C. r. 108. 1251), ein inniges Gemisch von  $\text{BaS}$  und  $\text{KNO}_3$  in eiserner Schale auf Dunkelrothglut zu erhitzen; unter Erglühen der Masse erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:  $4\text{KNO}_3 + \text{BaS} = 4\text{KNO}_2 + \text{BaSO}_4$ . c) Zu geschmolzenem Salpeter wird portionsweise Fe, Cu oder Pb gegeben. Wenn man mehr als 1 Thl. Pb auf 1 Thl. Salpeter nimmt, wird das erzeugte  $\text{KNO}_2$  nicht weiter in  $\text{K}_2\text{O}$  zersetzt; dagegen bleibt die Hälfte des  $\text{KNO}_3$  unverändert (Feldhaus). In der Lsg. der Schmelze wird durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{KNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zum Auskrystallisiren gebracht, der Rest derselben mit 90%igem Alk. abgeschieden. Der mit  $\text{KNO}_2$  ges. Alk. setzt sich als Oelschicht zu Boden (in der Lsg. enthaltenes Pb wird durch  $\text{CO}_2$ , zuletzt durch  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  ausgefällt) (Feldhaus, A. 126. 71; J. 1863. 178; W. Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 166). Wendet man statt Pb Fe an, so entsteht viel Kaliumferrat (namentlich beim Glühen im gusseisernen Tiegel), das durch salpetrigsaure Dämpfe (aus Stärke und  $\text{HNO}_3$  entwickelt) in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{KNO}_2$  zerlegt wird. Trennung von  $\text{KNO}_3$  wie vorher (L. Erdmann, J. pr. 97. 387; J. 1866. 154). Fein vertheiltes metallisches (oxydulhaltiges) Cu (aus Kupferacetat durch trockene Dest. erhalten), im Ueberschuss angewendet, gibt eine nitratfreie Schmelze. 100 Thle. werden mit 160 Thln.  $\text{KNO}_3$  unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  innig gemengt, getrocknet und bis zur Entzündung in einer eisernen Schale erh., wobei eine rasch verlaufende Verbrennung beobachtet wird. Das aus Kupferacetat bereitete Cu wirkt schon bei  $200$  bis  $250^\circ$ , nach anderen Reduktionsmethoden erhaltenes erst bei höherer T. ein und veranlasst dann die Bildung von viel  $\text{K}_2\text{O}$  (Persoz, J. 1864. 181). Müller und Pauly (A. P. [3] 14. 245; Ch. C. 1879. 353) reduzieren  $\text{CuSO}_4$  in Lsg. mit Zinkstaub, mengen den erhaltenen Brei von Cu mit  $\text{KNO}_3$  und schmelzen bei schwacher Rothglut.

**Technische Darstellung.**  $\text{KNO}_3$  wird mit Oxyden von Mn oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und mit freien Alkalien oder alkalischen Erden (welche mit den ersteren Salze bilden) erh. (Huggenberg, Ch. C. 1888. 1112).

Étard (C. r. 84. 234; Ch. C. 1877. 209) schmilzt  $\text{KNO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bei Rothglut:  $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_2$ , und extrahirt  $\text{KNO}_2$  mit Alk. Von anderen Reduktionsmitteln werden noch angewendet: Graphit, Stärke und andere C-haltige Substanzen, auch H; alle aber reduzieren nur theilweise (Schwarz, D. 191. 397; J. 1869. 194; Le Roy, Bl. soc. med. 89. 363; Ch. C. 1890. 2. 329). Barymsuperoxyd ( $\text{BaO}_2$ ) verbindet sich mit NO direkt zu  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ , aus dem durch doppelte Umsetzung (s. oben)  $\text{KNO}_2$  erhalten wird (Le Roy l. c.). N der Luft zu verwenden, versuchte Warren (Ch. N. 64. 290; B. 24. 703 c): Leitet man ein Gemenge von  $\text{NH}_3$  und Luft über glühenden platinirten Asbest, so entstehen Wolken von Ammoniumnitrit, welche von Kalilauge aufgenommen werden. — Farblose, mikroskopische, prismatische Kryst., nach Lang (J. pr. 86. 295) der Formel:  $2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsprechend. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. unter Wärmeabsorption; in absolutem Alk. unlösl., dagegen in 90%igem Alk. zerflüsslich (Hampel l. c.).  $\text{KNO}_2$  absorbiert wasserfreie  $\text{SO}_3$  unter Bildung von salpetrig-schwefelsaurem Kali (siehe dieses) (Schultz-Sellack, B. 4. 113). Wärmetönung bei der Bildung aus  $\text{N}_2\text{O}_3$  (gelöst) und  $\text{K}_2\text{O}$  (gelöst) +10600 cal. (Berthelot-Ogier, C. r. 96. 84; Ch. C. 1883. 121).

**Kaliumnitrososulfat**  $\text{K}(\text{NO})\text{SO}_4 = \text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{ONO} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ , entsteht durch Absorption von wasserfreiem  $\text{SO}_3$  durch  $\text{KNO}_2$  (s.  $\text{KNO}_2$ ), aus Salpeter und flüss.  $\text{SO}_2$  bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ . Es nimmt noch mehr  $\text{SO}_3$  auf und wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt (Schultz-Sellack, B. 4. 113).

### Kaliumnitrat.

Salpeter, Kaliumsalpeter, Nitrum.

$\text{KNO}_3$ ; MG. 100,92; 100 Thle. enthalten 38,67 K, 13,88 N, 47,45 O.

Geschichtliches. Salpeter war zuerst dem Araber Geber (im 8. Jahrh.) bekannt (*Sal petrae*); seine wichtigste Eigenschaft, mit C und S entzündet zu detoniren, lernte erst Roger Baco (im 12. Jahrh.) kennen. Seine Erforschung und die Herstellung wurde durch den immer häufiger werdenden Gebrauch zur Schiesspulverfabrikation bedeutend befördert. Raymundus Lullus nennt den Salpeter *sal nitri* (zum Unterschied vom Nitrum der Alten, nämlich Soda), wofür man später kurzweg die Bezeichnung Nitrum gebrauchte. Agricola (*De re metallica* 1546) gibt die erste ausführliche Beschreibung der Salpeterfabrikation (s. Kopp, Geschichte der Chemie).

Vorkommen. Der in der Natur sich findende Salpeter ist stets Zersetzungsprodukt N-haltiger organischer Stoffe (in Folge Oxydation durch feuchte Luft) bei Gegenwart von KOH-Verbindungen; zum geringen Theil trägt wohl auch das aus der Luft mit dem Regenwasser in den Erdboden gelangende Ammoniumnitrat und -nitrit zur Salpeterbildung bei. Es wird überall an der Erdoberfläche gefunden und häuft sich

namentlich in den obersten Erdschichten an. In manchen Pflanzen (*Amaranthus spec.*) kommen beträchtliche Mengen an Salpeter vor (bis 23% der Trockensubstanz) (Boutin, C. r. 76. 413; 78. 261; Ch. C. 1873. 230; 1874. 280).

**Bildung und Darstellung.** 1. KOH und  $\text{HNO}_3$  vereinigen sich sehr energisch; in Kalilauge eintropfende  $\text{HNO}_3$  verursacht Lichtentwicklung (Heinrich). Bei den technischen Methoden der Salpeterbereitung werden die in der Natur vorkommenden Nitate anderer Metalle (Ca, Mg in den Salpeterplantagen, Na im Chilialpeter) mit geeigneten K-Salzen,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KCl umgesetzt. Vielfach noch (z. B. in Ostindien) werden die Salpeter führenden Bodenstellen keiner besonderen Pflege unterworfen; die Umgebungen menschlicher Wohnungen oder die Aufenthaltsorte grösserer Thierherden sind naturgemäss Bildungsstätten beträchtlicher Mengen von Nitraten. Man laugt an solchen Stellen den Erdboden aus und gewinnt das Salz nach den unten beschriebenen Verfahren (Palmer, Soc. [2] 6. 318; W. J. 1868. 294; Grüneberg, Polyt. Centralbl. 1868. 971; W. J. 1868. 293; Behrens, D. 141. 396; W. J. 1856. 89). Die in Kultur genommenen Bildungsstätten von Nitraten, die Salpeterplantagen, werden hergestellt, indem man die N-haltigen Stoffe (nachdem ihre Zersetzung an einem dunklen Ort eingeleitet), mit starke Basen enthaltendem Material, z. B. Bauschutt, Mergel, Holzasche mischt und in Haufen oder Mauern (Salpeterberge, Salpeterwände) oder in anderer zweckentsprechender Weise formt, mit Mistjauche begiesst und der Luft aussetzt. Nach längerem Liegen (von 1 Woche bis 2—3 Jahren) wird die salzreichste Schicht des Haufens abgekratzt und einem systematischen Auslaugeprozess mit  $\text{H}_2\text{O}$  unterworfen. Die Lauge enthält Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, ferner Chloralkalien und  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4$ -Salze, Gips und ist von organischen Substanzen mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Die Umsetzung der Nitate von Na, Ca, Mg in  $\text{KNO}_3$ , das Brechen der Lauge geschah früher mittelst Pottasche oder Holzasche, welche, in konz. Lsg. der Rohlauge zugegeben, die Ca- und Mg-Salze als Karbonate (erstes zum geringen Theil als Sulfat) ausfällt; ein Ueberschuss von Pottasche-Lsg. ist zu vermeiden. Auch durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kann die Rohlauge, wenn sie genügend konz. ist, gebrochen werden; dann ist aber ein Zusatz von Kalkmilch nöthig, um auch das hierbei entstandene  $\text{MgSO}_4$  auszufällen (als  $\text{MgO}$ ). Die vom Niederschlag abgehobene Lauge, welche ausser  $\text{KNO}_3$  noch  $\text{NaNO}_3$ , KCl und NaCl, etwas  $\text{CaSO}_4$  und geringe Mengen anderer Ca- und Mg-Salze enthält, wird auf Salpeter versiedet. Der während des Siedens stattfindende Prozess ist in der Hauptsache eine Umsetzung zwischen KCl und  $\text{NaNO}_3$ , welche durch die geringe Löslichkeit von NaCl in der heissen Lauge bedeutend gefördert wird. Dagegen ist die Löslichkeit von  $\text{KNO}_3$  in NaCl-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  wesentlich vermehrt, 100 Thle. von NaCl-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei 100° 400 Thle.  $\text{KNO}_3$ . Beim Sieden der Lauge scheiden sich zuerst die Ca- und Mg-Salze aus,  $\text{NH}_3$  (welches die Mg-Salze zum Theil in Lsg. hielt) entweicht, darauf kryst. NaCl. Nach dem Entfernen der Niederschläge lässt man  $\text{KNO}_3$  krystallisch sich abscheiden. Die Mutterlauge, welche noch bedeutende Mengen  $\text{KNO}_3$ , ausserdem NaCl (eventuell auch KCl) enthält, wird zur Rohlauge oder



gebrochenen Lauge gegeben. Das ausgeschiedene NaCl hält ebenfalls beträchtliche Mengen Salpeterlauge zurück; es gibt an siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  vorwiegend  $\text{KNO}_3$  ab, lässt dagegen den Haupttheil von NaCl ungelöst. Die Lsg. wird ebenfalls der Rohlauge zugefügt. Statt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kann man die Rohlauge auch mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , welchem zum Niederschlagen des Mg noch Kalkmilch zugegeben werden muss, und KCl, beide nacheinander angewendet, brechen (Longchamp, D. 117. 436; Berthelot, Bl. [2] 14. 355). Der gewonnene Rohsalpeter ist von organischen Stoffen bräunlich gefärbt und enthält noch besonders NaCl und KCl. Zur Reinigung (dem Raffiniren) löst man in so viel heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , dass NaCl ungelöst zurückbleibt, und klärt die Lauge mit Leim, welcher sich mit den organischen Stoffen verbindet; aus der erkalteten Lauge kryst. wieder  $\text{KNO}_3$ . Die Bildung grosser Kryst., welche sehr häufig Mutterlauge einschliessen, wird gewöhnlich durch Umrühren verhindert, und das Salz alsdann als ein aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, Salpetermehl, gewonnen, das man durch systematisches Waschen reinigt (Knapp, Chem. Techn.; Graham-Otto III. (1884) 138; Gmelin-Kraut II. 1. 89; Walzl, W. J. 1859. 182; 1862. 217).

In neuerer Zeit hat die Darstellung von  $\text{KNO}_3$  aus dem Chilisalpeter (Natronsalpeter, s. diesen) an Ausdehnung gewonnen. Die Umsetzung (Konversion) gründet sich, wie beim vorigen Prozess, auf das Verhalten von  $\text{NaNO}_3$  zu K-Salzen ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) in Lsg. Die Lsg. von  $\text{NaNO}_3$ , mit KCl versetzt, gibt beim Sieden eine Ausscheidung von NaCl, während aus der Lauge beim Erkalten  $\text{KNO}_3$  auskryst. oder als Salpetermehl erhalten wird. Die Reinigung geschieht in gleicher Weise wie beim vorigen Prozess. Man kann den Natronsalpeter statt in  $\text{H}_2\text{O}$  auch in der Mutterlauge von der Kalisalpeterkrystallisation und in Waschlaugen lösen, ferner zur Zersetzung des Natronsalpeters statt KCl auch Pottasche verwenden, muss dabei allerdings den Gehalt der Pottasche an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in Betracht ziehen. Wird im Uebrigen das eben beschriebene Verfahren innegehalten, so erhält man zuerst eine Krystallisation von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Graham-Otto III. (1884) 140; Wagner, Chem. Techn.; Longchamp, D. 117. 454; A. ch. 9. 9; Anthon, D. 149. 39; J. 1858. 154; Lunge, D. 182. 385; J. 1866. 223; Coudurié, Ch. N. 1866. 192, 276; W. J. 1866. 222; Wöllner, Polyt. Centralbl. 1860. 616; Ch. C. 1860. 396; W. J. 1860. 240; Gentele, D. 118. 200). Die Zersetzung des  $\text{NaNO}_3$  lässt sich auch durch Kalilauge bewirken, was den Vorzug hat, dass die Lsg. dann ausser  $\text{KNO}_3$  keine krystallisirbare Verbindung mehr enthält. Zu dem Zwecke löst man äquivalente Mengen  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ , trägt Kalkmilch ein und verfährt dann wie vorher. Die Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation von  $\text{KNO}_3$  und hält dann noch die Verunreinigungen der Pottasche; nach Schnitzer ist sie zur Darstellung mehrerer K- und Na-Verbindungen (wie Soda, weinsaures Kali,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  etc.) brauchbar (Graham-Otto I. c.; Wöllner, Polyt. Centralbl. 1860. 49; W. J. 1860. 204; Gentele I. c.; Schnitzer, D. 162. 132; W. J. 1861. 220; Lunge I. c.; Gräger, Polyt. Centralbl. 1865. 745; J. 1865. 777; Nöllner, Polyt. Centralbl. 1868. 224; J. 1868. 288; Grüneberg, 1868. 968; W. J. 1868. 288). Die Zersetzung des Natronsalpeters kann auch indirekt geschehen, wofür folgende Methoden empfohlen wurden: Beim Vermischen der heissen Lsgn.

von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NaNO}_3$  entsteht  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , das durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in  $\text{KNO}_3$  übergeführt wird (das Verfahren ergibt werthvolle Nebenprodukte) (Duflos, Chem. Apothekerb., Breslau 1857. 461; Bolley, D. 155. 418; W. J. 1860. 201; Scherpf, W. J. 166. 227; Condurié l. c.). Delafield (Ch. N. 1866. 173; W. J. 1866. 270) wendet Bleinitrat an, Thorwald Schmidt (Ch. N. 37. 56) dasselbe Salz zugleich mit  $\text{AgNO}_3$  (!) bei der Verarbeitung von Kelpasche; auch bei dieser Methode werden zahlreiche und werthvolle Nebenprodukte gewonnen. Ueber die Darstellung aus  $\text{KCl}$  und  $\text{HNO}_3$  s. Fraser (D. 151. 398; W. J. 1859. 182). Siehe ferner Stinde (Polyt. Centralbl. 1866. 475; W. J. 1866. 228); Nöllner (Z. 1866. 89; J. 1866. 151); Pick (D. 215. 222, 353).

Prüfung auf Verunreinigungen. Die häufigste und bedeutend vorwiegende Verunreinigung des Kaliumsalpeters ist  $\text{NaCl}$ . Dieses Salz beeinflusst die Eigenschaften des Kaliumsalpeters bedeutend und auf dieser Wirkung des  $\text{NaCl}$  beruhen die gewöhnlichen Methoden zur Prüfung des Salpeters. Reines Salz ist im geschmolzenen Zustande stark durchscheinend und grobstrahlig,  $\text{NaCl}$ -haltiges porzellanartig und körnig, wenig durchscheinend (Wild, A. P. [2] 81. 276; W. J. 1856. 88). Eine bei bestimmter T. ges.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. entzieht getrocknetem unreinem Salpeter die fremden Salze, ohne  $\text{KNO}_3$  aufzunehmen (Franz. Meth. v. Riffault). Die Löslichkeit: 40 Thl. Salpeter in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $56^\circ$  entspricht für reinen Salpeter der T.  $25,3^\circ$ , für unreinen einer niedrigeren T. (Oesterr. Probe von Huss, Jahrb. des polyt. Inst. in Wien; Werther, J. pr. 52. 298; Toel, A. 100. 78; J. 1856. 737). Das SG. einer bei  $16^\circ$  ges. reinen  $\text{KNO}_3$ -Lsg. beträgt 1,140, es ist bei Gegenwart fremder Salze, namentlich von Na-Salzen, höher (Anthon, D. 149. 190; W. J. 1858. 600; Bolley, D. 162. 214; W. J. 1861. 223. Siehe ferner Abel und Bloxam, Soc. 10. 107; W. J. 1857. 586; Joulin, C. r. 76. 230; Böttger, W. J. 1868. 297; Stas, AG. und Proz. 253).

Eigenschaften. Kryst. gewöhnlich prismatisch, rhombisch nach der Hauptachse gestreckt, isomorph mit Arragonit (Rammelsberg, Kryst. Chemie 1855. 114; Miller, Phil. Mag. [3] 17. 38; P. A. 50. 376). Beim Krystallisiren von  $\text{KNO}_3$  aus Tropfen seiner Lsg., auch beim Fällen der Lsg. mit Alk., beim Erhitzen der rhombischen Kryst. bis nahe zum S. entsteht die hexagonale Form (Rhomboëder) (Frankenheim, P. A. 40. 455; 92. 354). Sie ist sehr unbeständig und zerfällt in Berührung mit prismatischem Salz in ein Aggregat von Kryst. der gewöhnlichen Form.

Schröder	Joule u. Playfair	Quincke	Kopp
SG.: 2,086 bei $0^\circ$	2,96 bis 2,108	2,087 bei $0^\circ$ 1,702 beim S.	2,105 bei $16^\circ$
bez. auf $\text{H}_2\text{O}$	ebenso		bez. auf $\text{H}_2\text{O}$
von $3,9^\circ$			von $15^\circ$
Stolba	(J. Ph. [3] 11. 184; J. 1847/48. 39)	Grassi	Karsten
2,0875	2,109	2,143	2,101
bez. auf $\text{H}_2\text{O}$	in grossen in kleinen	2,132	
von $16^\circ$	Krystallen	geschmolzen	
Schiff	Buignet	Retgers	
2,1	2,126	(O. 3. 339; Ch. C. 1889. [1] 137)	
		2,109 bei $16^\circ$	

S. 339° (Person, J. 1847 48. 73; Quincke, P. A. 135. 642; J. 1868. 20). 342° (Braun, P. A. 154. 190), 353° (Carnelley, Soc. 29. 480), 339° (Carnelley, Soc. 33. 28). Erstarrungspunkt 338° (Schaffgotsch, P. A. 102. 293; J. 1857. 19); 332° (Carnelley, Soc. 29. 489); 336° (Wiedemann's A. 40. 18). Geschmack bitter und kühlend, in grösseren Dosen giftig wirkend. Geschmolzen bläut es Lackmus schwach (Stas, AG. u. Proz. 253). Zieht aus der Luft langsam  $H_2O$  an: 100 Thle. neben  $H_2O$  bei 14 bis 20° in 22 Tagen 339 Thle.  $H_2O$ ; kleine Mengen zerfliessen dabei. Löslichkeit (in 100 Thln.  $H_2O$ ):

Gay-Lussac (A. ch. 11. 314)		Mulder (Scheik. Verh. 1864. 87, zum Theil nach Versuchen von Karsten, Longchamp, Gerlach)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	13,3	0	13,3	65	124
18	29	5	17,1	70	139
45	74,6	10	21,1	75	155
90	236	15	26,0	80	172
		20	31,2	85	189
		25	37,3	90	206
		30	44,5	95	226
		35	54	100	247
		40	64	105	272
		45	74	110	301
		50	86	114	326
		55	98	114,1	327,4
		60	111		

Aus diesen Beobachtungen  
berechnete Kopp die  
Gleichung  $s = 13,32 +$   
 $0,5738t + 0,017168t^2 +$   
 $0,0000035977t^3$ .

André (J. pr. 137. 474) (nach zwei Methoden)			
nach der 1. Methode		nach der 2. Methode	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0,05	13,35	4,00	15,99
0,25	13,46	9,12	20,10
4,00	16,00	12,73	23,48
9,92	20,80	16,33	27,28
12,63	23,36	21,40	33,37
16,30	27,23	23,80	36,60
21,50	33,52	30,20	46,22
23,82	36,64	35,21	54,72
26,39	40,28	40,10	64,14
30,20	46,20	44,10	72,33
40,10	64,12	50,38	86,22
44,50	73,25	55,13	97,52
50,00	85,36	59,26	107,75
50,10	85,52	68,34	132,28
55,13	97,42		
59,16	107,63		
68,29	132,11		

Gleichung für die Löslichkeitskurve:

$$\log s = 1,20412 + 0,019877(t-4) - 0,0000882(t-4)^2 \quad \log s = 1,20385 + 0,019896(t-4) - 0,0000883(t-4)^2$$



Andere Interpolationsgleichungen berechneten: Nordenskjöld (P. A. 136. 312) die logarithmische:  $\log s = 0,8755 + 0,2003 \left(\frac{t}{100}\right) - 0,7717 \left(\frac{t}{100}\right)^2$ , Gerardin (A. ch. [4] 5. 150; J. 1865. 64), v. Hauer, (J. pr. 98. 149; J. 1866. 67). Das rhomboëdrische  $\text{KNO}_3$  ist leichter lösl. als das prismatische, bildet auch leicht übers. Lsgn. (Frankenheim). Sied. der ges. Lsg.:

Mulder	Griffith	Legrand	Gerardin	Magnus	Kremers	Lepage
114,1°	114,5°	115,9	115,9	117°	118°	126°

während des Siedens erleidet die ges. Lsg. nach Maumené (Bl. [2] 19. 243) partielle Zersetzung, so dass der Rückstand alkalisch reagirt. SG. der Lsgn. bei 15° nach Gerlach (Fr. 8. 286):

Proz. $\text{KNO}_3$	SG.	Proz. $\text{KNO}_3$	SG.	Proz. $\text{KNO}_3$	SG.
1	1,00641	8	1,05197	15	1,09977
2	1,01233	9	1,05861	16	1,10701
3	1,01924	10	1,06524	17	1,11426
4	1,02566	11	1,07215	18	1,12150
5	1,03207	12	1,07905	19	1,12875
6	1,03870	13	1,08596	20	1,13599
7	1,04534	14	1,09286	21	1,14361

#### SG. ges. Lsgn.:

Michel u. Kraft	Stolba (J. pr. 97. 503; J. 1866. 16)	Karsten (Phil. d. Chem. 1843)
1,134 bei 15°	1,138 bei 16°	1,1601 bei 18° (Lsg. enthaltend 29,45 $\text{KNO}_3$ auf 100 $\text{H}_2\text{O}$ ).

Siehe ferner Andrews (J. 1850. 30); Kremers (P. A. 95. 110; 96. 62; J. 1855. 294); Schiff (A. 108. 326; J. 1858. 37); W. Schmidt (P. A. 107. 244, 539; J. 1859. 128). Ueber die Volumveränderungen der Lsgn. s. Kremers (P. A. 114. 41; J. 1861. 60). In absolutem Alk. unlösl., in  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem bei derselben T. proportional dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt lösl. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 150; J. 1865. 64). 100 Thle. Alk. von:

10	20	30	40	50	60	80	Gew.-Proz. $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Alk. lösen bei 15°:
13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4	Thle. $\text{KNO}_3$ (Schiff, A. 118. 365; J. 1861. 87).

Auch in Glycerin (1 Thl.  $\text{KNO}_3$  in 10 Thln. Glycerin von 1,225 SG.) lösl. (Vogel, N. Repert. 16. 557; J. 1867. 191), ferner in Kaliumacetat (Stromeyer), Salpetersäurehydrat (1 Thl. in 1,4 Thln., vergl. unten) (C. Schultz, Z. [2] 5. 531; J. 1869. 229). Ueber die Löslichkeit eines Gemisches von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KCl}$  s. Rüdorff (B. 6. 484).  $\text{NH}_3$  wird von der Lsg. reichlicher absorbiert als von  $\text{H}_2\text{O}$  (Raoult, C. r. 77. 1078), nach Giraud (Bl. 43. 552; B. 18. 427c) wird beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die Lsg. Salpeter ausgefällt. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  (für Lsgn. mit bis zu 4 g  $\text{KNO}_3$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) = 0,275° (Rüdorff, P. A. 145. 607); nach Raoult = 0,305° (A.), Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) = 30,8 (C. r. 98. 509). Mit steigender Konzentration wird die Gefrierpunktserniedrigung kleiner (siehe auch de Coppet, A. ch. [4] 23. 366; 25. 502; J. 1871. 26). Die

T.-Erniedrigung beim Lösen in  $H_2O$  beträgt  $10,2^\circ$  für  $H_2O$  von  $13,2^\circ$ ;  $12,8^\circ$  für  $H_2O$  von  $23^\circ$ ; 100 Thle. Schnee oder  $H_2O$  von  $0^\circ$  erniedrigen die T. nicht unter  $-2,85^\circ$  (Rüdorff, P. A. 122. 337; J. 1864. 94; P. A. 136. 276; B. 2. 70; J. 1869. 1855; Hanamann, Pharm. Viertelj. 13. 7). Beim Lösen in  $H_2O$  von  $200^\circ$  findet keine Wärmeabsorption mehr statt (Berthelot, B. 7. 1036).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,231$ , Mol.-Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 23,3 (Doumer, C. r. 110. 41).

Spez. Wärme 0,232 zwischen  $14$  und  $45^\circ$  (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289), 0,23875 zwischen  $13$  und  $89^\circ$  (Regnault, A. ch. [3] 1. 129); geschmolzen (zwischen  $350$  und  $435^\circ$ ) 0,33186 (Person, A. ch. [3] 21. 295; P. A. 74. 409, 509). Spez. Wärme der Lsgn. in  $H_2O$ : Für  $KNO_3 + 25 H_2O = 0,832$ ,  $KNO_3 + 50 H_2O = 0,901$ ,  $KNO_3 + 200 H_2O = 0,966$  (J. Thomsen, P. A. 142. 337); von Lsgn. mit 2 Aeq.  $KNO_3$  in:

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. $H_2O$	
	0,8320	0,9005	0,9430	} zwischen $18$ und $23^\circ$ .
Mol.-Wärme	917	1803	3586	
Spez. Wärme	0,8335	0,9028	0,9475	} zwischen $22$ und $52^\circ$ .
Mol.-Wärme	919	1808	3603	

(Marignac, Ch. C. 1876. 296.)

Schmelzwärme  $48,9$  (Person, C. r. 29. 300; A. ch. [3] 27. 250). Elektrische Leitungsfähigkeit bei  $342^\circ = 6500 \cdot 10^{-8}$  (Braun, P. A. 154. 161; B. J. 7. 958).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+119480$  cal., aus  $K_2$ ,  $O_2$ ,  $2NO_2 + 242970$  cal., der Lsg. aus  $K_2$ ,  $O$ ,  $N_2O_5$  (in  $H_2O$ )  $192100$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 236). Neutralisationswärme von  $HNO_3$  und  $KOH$  (gelöst)  $129600$  cal. (Andrews),  $+27540$  cal. (J. Thomsen, Th. U. I. 321);  $+31020$  cal. (Favre und Silbermann);  $+27600$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 34, 100). Wärmetönung bei der Umsetzung von  $HNO_3$  (fest) und  $KOH$  (fest) zu  $KNO_3 + H_2O$  (fest)  $= +42200$  cal. (Berthelot). Lösungswärme  $= -8520$  cal. (J. Thomsen l. c. III. 236),  $-8290$  cal. bei  $200^\circ = 0$  bei Anwendung von  $200 H_2O$  auf  $KNO_3$  (Berthelot).

In der Glühhitze zersetzt sich  $KNO_3$  zuerst unter Abgabe von  $O$ , dann von  $O$  und  $N$ , wobei es in  $KNO_2$ ,  $K_2O$  oder  $K_2O_2$  übergeht (J. Lang, P. A. 118. 282). Durch Druck scheint die Zersetzung beeinträchtigt oder verhindert zu werden (Karsten, Phil. d. Chem. 1843. 277).  $KNO_3$  ist deswegen im geschmolzenen Zustande ein kräftiges Oxydationsmittel; auf stark reduzierende Körper wirkt es auch in Lsg. ein, so auf Zinkstaub (und  $NH_3$ , Stahlschmidt), wobei  $KNO_2$  gebildet wird (s. dieses), auf Natriumamalgam (de Wilde, Bl. [2] 1. 403) und Zinnchlorür  $SnCl_2$  unter Bildung von Hydroxylamin  $NH_2(OH)$  und  $NH_3$  (Dumreicher, A. W. 82. [2] 579). Die Salpetersäure wird von starken Säuren in der Kälte, beim Erhitzen von allen feuerbeständigen Säuren, wie  $SiO_2$  (Quarz, Kieselguhr) ausgetrieben (Reich, J. pr. 83. 262; H. Rose, P. A. 116. 635; Gräger, Polyt. Notizbl. 18. 1). Gepulvertes  $KNO_3$  absorbiert Dämpfe von  $SO_3$  und bildet damit eine schmierige, dann erhärtende Masse, welche langsam salpetrige Dämpfe entwickelt (H. Rose, P. 38. 122); mit  $SO_2$  entsteht Kaliumnitrososulfat (s. dieses) (Schultz-Sellack, B. 4. 113). Das Kupferzinkelement wirkt anfangs sehr energisch ein,



dann schwächer, zuletzt wieder stärker. Im ersten Stadium der Reaktion entsteht viel Kaliumnitrit, das im dritten wieder zerfällt; ferner treten  $\text{NH}_3$  und  $\text{KOH}$  auf, anfangs in geringen, dann in beträchtlich ansteigenden Mengen (Gladstone und Tribe, B. 7. 1036; 11. 400).

Die Lsg. von  $\text{KNO}_3$  in Salpetersäuremonohydrat entspricht im ges. Zustande der Formel  $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ; sie erstarrt bei niederer T. kryst. und schmilzt bei  $-3^\circ$ . Ditte (C. r. 89. 641; Ch. C. 1879. 722) betrachtet sie als saures Salz.

**Benutzung.** Dient zur Fabrikation des Schiess- und Sprengpulvers, zur Darstellung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , als Düngemittel, als Oxydations- und Flussmittel bei Metallarbeiten, zum Frischen des Eisens (Heaton's Verfahren), zur Bereitung von Knallpulvern, Konserviren von Fleisch etc.

Die K-Salze der Schwefelstickstoffsäuren siehe bei den betreffenden Säuren.

Für **Kaliumimidosulfonat**  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$  haben Divers und Haga (Soc. 61. 943; Ch. N. 66. 290; Ch. C. 1893. [1] 195) ein Darstellungsverfahren angegeben, das bei dem entsprechenden Na-Salz näher beschrieben ist. Das K-Salz wird aus der Lsg. des Na-Salzes durch  $\text{KCl}$  gefällt. In Eigenschaften und Reaktionen stimmt es mit dem Na-Salz überein.

## Kalium und Phosphor.

**Phosphorkalium.** Beide Elemente vereinigen sich bei gelindem Erhitzen in O-freiem Gase unter Erglühen zu einer chokoladebraunen Verbindung (Davy; Gay-Lussac und Thénard, P. A. 12. 547). K treibt in der Hitze aus  $\text{PH}_3$  P aus (Gay-Lussac und Thénard). Beim Zusammenbringen der Elemente unter Steinöl resultirt eine dunkelgelbe Masse (Magnus, P. A. 17. 527). Ein reineres Produkt stellte H. Rose dar durch Erhitzen von K und P im H-Strom, wobei überschüssiger P verdampft; es ist krystallinisch kupferroth und metallglänzend (H. Rose, P. A. 12. 547). Vigier erhielt Phosphorkalium von schwarzer Farbe. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kaliumphosphat;  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es unter Entwicklung von  $\text{PH}_3$  (gasförmigem und festem), Kaliumhypophosphit bleibt zurück.

**Phosphoroxydkali.** Le Verrier's Phosphoroxyd  $\text{P}_4\text{O}$  färbt sich mit Kalilauge schwarz, wird aber bald in  $\text{PH}_3$  und Kaliumphosphat zersetzt; verd. alkoholische  $\text{KOH}$ -Lsg. löst das Oxyd mit rother Farbe, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt wieder Phosphoroxydhydrat. Wird ein Ueberschuss von  $\text{P}_4\text{O}$  zu der rothen Lsg. gegeben, so färbt sie sich braun und schliesslich fällt ein ebensolcher Niederschlag. Derselbe zersetzt sich beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. in  $\text{P}_4\text{O}$  und Kaliumphosphat (Le Verrier, A. ch. 65. 266; Gautier, C. r. 76. 49).

**Kaliumhypophosphit**  $\text{KH}_2\text{PO}_2$ . **Bildung und Darstellung.** 1. Eine wässerige oder alkoholische Lsg. von  $\text{KOH}$  wird mit P gekocht (siehe unterphosphorige Säure). Bei Anwendung wässriger Lsg. lässt man in  $\text{CO}_2$ -



haltiger Luft verdunsten und extrahirt das Salz mit Alk. Im anderen Falle löst man das ausgeschiedene Salz in mehr Alk., fügt  $\text{KHCO}_3$  zu, um überschüssiges  $\text{KOH}$  in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu verwandeln, dekantirt die alkoholische von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Lsg. und dest. den Alk. ab (H. Rose, P. A. 12. 84; 32. 467; Grotthuss, A. ch. 64. 20; Sementieri, Schw. 17. 384). — 2. Die leicht darzustellenden Ba- und Ca-Salze der Säure werden mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , resp.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zersetzt; das Filtr. wird eingedunstet und  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  mit Alk. extrahirt. — Eigenschaften. Kryst. hexagonal in Tafeln; äusserst zerfliesslich (Dulong). In schwachem Alk. leicht, in absolutem schwer lösl., in Ae. unlösl. (Wurtz, A. ch. [3] 7. 192). Glüht man es bei Luftabschluss, so gehen zwei Fünftel des H als solches, drei Fünftel an P gebunden fort; der Rückstand besteht aus Kaliummeta- und -pyrophosphat (H. Rose; Rammelsberg, B. 5. 492). Beim Erhitzen verbrennt es mit gelber Flamme. Mit  $\text{KOH}$  gekocht, entwickelt es H und es entsteht zuerst  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ , dann  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

**Kaliumphosphite. Neutrales Kaliumphosphit**  $\text{K}_3\text{HPO}_3$ . Durch Neutralisation von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit  $\text{KOH}$  im Vakuum bildet sich eine dicke, syrupartige Masse mit kleinen Kryst. (H. Rose, P. A. 9. 28). Bei  $280^\circ$  getrocknet, zeigt sie die angegebene Zusammensetzung. An der Luft zerfliesslich, in Alk. unlösl. (Wurtz, A. 58. 69; Dulong).

**Einfachsaures Kaliumphosphit**  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ .  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wird durch  $\text{KOH}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter Anwendung von Methylorange als Indikator ges. (weniger geeignet die Umsetzung von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Kryst. in monoklinen Prismen (Dufet, Bull. soc. franç. de Minér. 14. 206; Ch. C. 1892. [1] 269). 1,72 Thle. des Salzes in 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$  lösl. (Amat, C. r. 106. 1351; B. 21. 469c).

**Mehrfachsaures Kaliumphosphit**  $\text{K}_2\text{HPO}_3, 2\text{H}_3\text{PO}_3$ . Aus der beim Neutralisiren von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit der Hälfte oder einem Drittel  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Lsg. scheiden sich beim Verdunsten im Vakuum Krystallkrusten und sehr saure, unregelmässige Blätter ab, die bei  $200^\circ$  schmelzen und bei  $250^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{PH}_3$  sich zersetzen (Wurtz, A. 58. 63).

**Kaliumpyrophosphit**  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  im Vakuum auf  $150^\circ$ , wurde aber bisher nicht völlig rein erhalten. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. unter allmählicher Rückbildung von  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  (Amat, A. ch. [6] 24. 351).

**Kaliumsubphosphate. Tetrakaliumsubphosphat**  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ . 1 Mol. von  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  (s. unten) wird mit 2 Mol.  $\text{KOH}$  gelöst, dann eingedampft; im Exsiccator kryst. rhombische Tafeln dieses Salzes. In etwa 0,25  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. reagirt stark alkalisch; in Alk. unlösl. Schmilzt bei  $40^\circ$  im Krystallwasser und ist bei  $150^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei. Bei höherer T. geht es (unter Entwicklung von  $\text{PH}_3$  und Abscheidung von  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) in  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über.

**Trikaliumsubphosphat**. Viertelsaures Salz  $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus 1 Mol.  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  und 1 Mol.  $\text{KOH}$  ähnlich wie das vorige erhalten. Kryst. monoklin. In 0,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., verliert bei  $100^\circ$  Krystallwasser und verbrennt bei höherer T. zu einem Gemenge von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KPO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Eigenschaften sonst wie bei vorigem.

**Dikaliumsubphosphat**, Halbsaures Salz  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ . Durch Neutralisation der Säure mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird ein Hydrat

$K_2H_2P_2O_6 + H_2O$  erhalten. Kryst. rhombisch, in dem doppelten Gewicht  $H_2O$  lösl., gibt beim Erhitzen unlösl. Kaliummetaphosphat. Die Hydrate  $K_2H_2P_2O_6 + 3H_2O$  und  $K_2H_2P_2O_6 + 2H_2O$  kryst. in rhombischen Prismen resp. schief rhombischen Tafeln aus der bei der doppelten Umsetzung von  $BaH_2P_2O_6$  und  $K_2SO_4$  bleibenden Lsg. (Haushofer, Z. Kryst. 6. 116; Dufet, Bull. soc. franç. de Minér. 14. 206; Ch. C. 1892. [1] 269). Beide in 3 Thln. kaltem, 1 Thl. kochendem  $H_2O$ , nicht in Alk. lösl. Die Lsg. reagirt sauer.

**Monokaliumsubphosphat**, Dreiviertelsaures Salz  $KH_2P_2O_6$ . Kryst. neben dem folgenden aus der mit der Säure vermischten Lsg. von  $K_2H_2P_2O_6$ . Monokline Prismen, in 1,5 Thln. kaltem, in 0,5 Thln. kochendem  $H_2O$  lösl. Die Lsg. reagirt stark sauer und wird durch Alk. gefällt. Schmilzt bei  $120^\circ$  zu einem hygroskopischen Gemenge von  $K_2H_2P_2O_6$  und  $H_3PO_3$ . Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es ( $H$  entweicht), zurückbleibt eine Schmelze aus  $KPO_3$  und  $HPO_3$  (oder  $KHP_2O_6$ ).

**Trikaliumdisubphosphat**, Fünfteltelsaures Salz  $K_3H_5(P_2O_6)_2 + 2H_2O$ . Am besten aus 3 Mol.  $K_2H_2P_2O_6$  und 1 Mol. der Säure darzustellen. Tafeln oder Octaëder. In  $2\frac{1}{2}$  Thln. kaltem und  $\frac{4}{5}$  Thln. kochendem  $H_2O$  lösl., wird durch Alk. wieder in  $K_2H_2P_2O_6$  und die Säure zersetzt. Eigenschaften wie bei vorigem (Salzer, A. 187. 322; 194. 31; Bansa, Z. f. anorg. Chem. 6. 128; Ch. C. 1894. [1] 816).

**Kaliumorthophosphate. Trikaliumphosphat**, Gesättigtes oder neutrales Salz  $K_3PO_4$ . 1 Mol.  $H_3PO_4$  treibt beim Glühen mit überschüssigem  $K_2CO_3$  3 Mol.  $CO_2$  aus und es bleibt eine Schmelze dieses Salzes, aus deren Lsg. in  $H_2O$  kleine, sehr leicht in  $H_2O$  lösl. Nadeln kryst. (Mitscherlich; Graham, P. A. 32. 47). Dasselbe Salz bildet sich auch beim heftigen Glühen von  $KH_2PO_4$  mit  $KOH$  oder mit 2 Mol.  $K_2CO_3$  als emailartige, feste, nur in heissem  $H_2O$  lösl. Masse, aus deren Lsg. in der Kälte Krystallkörner ausgeschieden werden (Darracq, A. ch. 40. 176). Aus den Lsgn. in  $HCl$  und  $HNO_3$  wird es durch Alkalien wieder ausgefällt. Zur Darstellung im Grossen kann man Thomasschlacken oder Calciumphosphate mit  $K_2SO_4$  und Kohle schmelzen (Imperatori, Ch. C. 1887. 48). Ueber die Einwirkung von  $S$  auf die Lsg. s. Filhol und Senderens (C. r. 96. 1051; Ch. C. 1883. 376). Alle Orthophosphate werden durch ges.  $NH_3$ -Flüss. theilweise gefällt, indem schwer lösl.  $(NH_4)_3PO_4$  entsteht (Giraud, Bl. 43. 552; B. 18. 427c). Neutralisationswärme von  $2H_3PO_4$  (gel.) und  $3K_2O$  (gel.)  $+ 36900$  cal. (Graham 1845; Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1876. 25).

**Dikaliumphosphat**, Zweidrittelgesättigtes oder einfachsaures Salz  $K_2HPO_4$ . Eine mit  $K_2CO_3$  eben ges. Lsg. von  $H_3PO_4$  gibt nach Berzelius beim Verdampfen unregelmässige Kryst. von  $K_2HPO_4$ . Graham erhielt dieses Salz nicht kryst. (Ueber die Darstellung im Grossen aus  $K_2S$  und  $H_3PO_4$  s. Clemm, Ch. C. 1879. 608.) Verliert beim Erhitzen  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  und geht in  $K_4P_2O_7$  über. Neutralisationswärme:  $H_3PO_4$  (gel.)  $+ H_2O$  (gel.)  $= + 26000$  cal. (Graham 1845; Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1876. 25).

**Monokaliumphosphat**, Drittelgesättigtes oder zweifachsaures Salz  $KH_2PO_4$ . Entsteht beim Neutralisiren von  $K_2CO_3$  mit  $H_3PO_4$ , bis die Flüss. blaues Lackmuspapier vorübergehend röthet, oder bei



genauem Neutralisiren von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{KOH}$ ; das Salz kryst. dann aus alkalischer Mutterlauge (Mitscherlich). Ueber die Darstellung im Grossen s. Petraeus (Ch. C. 1888. 134). Quadratische Kryst. (Mitscherlich, P. A. 49. 364; Gmelin-Kraut II. 1. 31) vom SG. 2,298 bis 2,35 (Schiff, A. 112. 88; J. 1859. 16), 2,403 (Buignet, J. 1861. 15), 2,321, bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $4^\circ$  (Schröder, Dichtigkeitsmessungen 1873). Geschmack und Reaktion sauer. In  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, in Alk. unlösl. (Vauquelin, Mitscherlich, A. ch. 19. 364). In 20%iger Kaliumacetat-Lsg. lösl. (Stromeyer). Die Kryst. verändern sich erst oberhalb  $204^\circ$  und schmelzen zu einem klaren, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von  $\text{KPO}_3$ . Spez. Wärme zwischen  $17$  und  $18^\circ$  0,208 (Kopp, Spl. III. 1. 289). Neutralisationswärme von 2 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (gel.) und 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$  (gel.) +14400 cal. (Graham, Berthelot und Louguinine l. c.).

Von Staudenmayer (Z. f. anorg. Chem. 5. 383; Ch. C. 1894. [1] 193) sind zwei Sättigungsstufen zwischen  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bezeichnende Salze, sowie ein übersaures Salz dargestellt worden:

$2\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , aus der Lsg. von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\frac{1}{3}$  Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Rhombische Kryst., sehr lösl. und zerfliesslich. Bildet beim Umkrystallisiren Monokaliumphosphat. — Soll mit dem von Berzelius (Lehrb. 1845. 3. 136) beschriebenen Dikaliumphosphat identisch sein.

$3\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{KH}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird wie das vorige erhalten, wenn man statt  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $\text{KOH}$  anwendet. Sehr zerfliesslich.

$\text{KH}_2\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ , aus den Lsgn. der Komponenten gebildet. Lange Nadeln, S.  $127^\circ$ ; schmeckt und reagirt stark sauer. Beim Glühen bleibt ein Rückstand von Kaliummetaphosphat.

**Kaliumpyrophosphate. Neutrales Kaliumpyrophosphat  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .** Aus einer (noch schwach sauer reagirenden) Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in alkoholischem  $\text{KOH}$  scheidet sich beim Zusatz von Alk. allmählich ein sauer reagirender Syrup ab, ein Gemenge von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Dieser, zur Trockne verdampft und geglüht, hinterlässt lösl.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und die in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Modifikation von Kaliummetaphosphat. Die Lsg. des ersteren erstarrt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer weissen strahligen Masse von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $100^\circ$  verliert das Salz 1 Mol., bei  $180^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist bei  $300^\circ$  wasserfrei (Schwarzenberg, A. 65. 134). Das wasserfreie Salz kann auch durch Glühen von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Graham), beim Eintropfen von  $\text{POCl}_3$  in Kalilauge neben Ortho- und Metaphosphat, sowie durch Behandeln von  $\text{H}_2\text{O}$ -freier  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit alkoholischem  $\text{KOH}$  erhalten werden (Gladstone, Soc. [2] 5. 435; J. 1867. 148). Die Lsg. reagirt alkalisch, sie geht beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $280^\circ$  in Kaliumorthophosphat über (Schwarzenberg l. c.; Reynoso, C. r. 34. 795; J. 1852. 318). Spez. Wärme zwischen  $17$  und  $98^\circ$  0,19102 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243).

**Saures Pyrophosphat  $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$**  scheidet sich aus der essigsauren Lsg. des vorigen als Syrup ab, der neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu weisser Masse erstarrt. Zerfliesslich, reagirt sauer, gibt beim Kochen kein Orthophosphat.



Die Reihe der zu den Metaphosphaten gehörenden Salze ist, seitdem physikalische Methoden zur Erforschung der Konstitution, zur Unterscheidung von polymeren und isomeren Verbindungen angewendet werden, bedeutend ausgedehnt und eine systematische Gruppierung der hierher gehörenden Salze noch nicht durchführbar. In der Beschreibung sind die bisher gebräuchlichen Namen, sowie die frühere Anordnung noch beibehalten worden.

**Kaliummetaphosphate.** **Monometaphosphat**, unlösliches Metaphosphat  $KPO_3$  bildet sich beim Zusammenschmelzen von 2 Mol. KOH mit etwas mehr als 2 Mol.  $H_3PO_4$  (Fleitmann, P. A. 78. 250; J. 1849. 236). Wird auch durch Erhitzen von Monokaliumphosphat bis zum Glühen der Schmelze gewonnen (Graham, P. A. 32. 64); ferner durch Schmelzen von 2 Thln.  $KClO_3$  mit 1 Thl.  $H_3PO_4$  und Extrahiren der Masse mit  $H_2O$  (Maddrell, A. 61. 62; J. 1847/48. 355); es bleibt dann als weisses, in  $H_2O$  fast unlösliches, aber in Säuren, selbst verd., lösl. Pulver zurück. SG. 2,258 bei  $14,5^\circ$  (Clarke, Am. [4] 14. 281; J. 1877. 43; Ch. C. 1877. 785). Reaktionen siehe bei der Säure, vergl. auch Gmelin-Kraut II. 1. 32. Ebenfalls aus Orthophosphorsäure entstehen zwei von Tammann (J. pr. [2] 45. 417) als K- $\alpha$ - und  $\beta$ -Metaphosphate bezeichnete Modifikationen. Durch Entwässern glasig gewordene Phosphorsäure, in  $H_2O$  gelöst und mit KOH übersättigt, gibt einen krystallinischen Niederschlag, K- $\beta$ -Metaphosphat. Aus entwässerter, aber nicht glasiger Phosphorsäure entsteht auf dieselbe Weise K- $\alpha$ -Metaphosphat (vielleicht ein Hexametaphosphat). Das erstere Salz wird auch aus zerflossenem  $P_2O_5$  erhalten, wenn man mit  $K_2CO_3$  neutralisirt; zuerst fällt  $KH_2PO_4$ , nach dem Eindampfen der übrigen Lsg. ein krystallinischer Niederschlag eines Kaliummetaphosphats. Es enthält 15,8%  $H_2O$  und erweist sich nach allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem aus glasiger Phosphorsäure dargestellten  $\beta$ -Metaphosphat. In feuchtem Zustande gehen beide Modifikationen in  $KH_2PO_4$  über.

**Kaliumdimetaphosphat.** Durch Umsetzung des Cu-Salzes mit wässrigem  $H_2S$  erhält man eine Lsg., aus der Alk. einen Syrup fällt, der allmählich kryst. Nach Tammann (l. c.) besitzt dieses früher als Dimetaphosphat  $K_2P_2O_6 + H_2O$  betrachtete Salz die Zusammensetzung des Kaliumtrimetaphosphats  $K_3P_3O_9$ , während das bisherige Kaliumtrimetaphosphat eigentlich Kaliumdimetaphosphat ist. Geschmack salzig bitter; in 1,2 Thln. kaltem  $H_2O$  lösl. Durch schwaches Glühen wird es in  $H_2O$  unlösl. Bei Weissglut flüssig, erstarrt bei raschem Abkühlen kryst. und ist dann in  $H_2O$  und schwachen Säuren unlösl.

**Kaliumtrimetaphosphat.** Ueber die Zusammensetzung siehe das vorige Salz. Wird aus  $KNH_4HPO_4$  durch mehrmaliges starkes Erhitzen unter Vermeidung des Schmelzens dargestellt (Lindbom, B. 8. 123); auch aus Baryumtrimetaphosphat durch Umsetzung mit  $K_2SO_4$  kryst. (ohne  $H_2O$ ) erhalten (Tammann, O. 6. 124).

**Kaliumsalze der Thiophosphorsäuren.** H. Rose (P. A. 24. 313) beschreibt ein Schwefelphosphorkalium  $4K_2S_2P_2S_3$ , das als weisse Masse entsteht, wenn man  $PH_3$  über  $K_2S_7$  (s. dieses) leitet; es löst sich in  $H_2O$  unter Bildung von  $H_3PO_4$  und  $H_2S$  und entwickelt mit

Säuren  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei S niederfällt. Aehnliche Salze von nicht genau bestimmter Zusammensetzung sind ferner bei Behandlung von KSH mit  $\text{PH}_3$  (H. Rose), sowie beim Vermischen der Lsgn. von  $\text{P}_2\text{S}_5$  mit  $\text{K}_2\text{S}$  oder KOH (Berzelius, P. A. 7. 158; A. 46. 129, 277) erhalten worden. Nach Glatzel (Z. f. anorg. Chem. 4. 186; Ch. C. 1893. [2] 349) entsteht  $\text{K}_3\text{PS}_4$  durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf trockenes KCl;  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren zersetzen es unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ . Kubierschky (J. pr. 139. 94) stellte die folgenden Salze dar:

**$\text{K}_3\text{PSO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ .** In mässig konz. Kalilauge wird allmählich gepulvertes  $\text{P}_2\text{S}_5$  eingetragen (im Verhältniss 6KOH zu  $\text{P}_2\text{S}_5$ ) und abgekühlt. Zuerst entsteht Dithiophosphat  $\text{K}_3\text{PS}_2\text{O}_2$ , das durch Alk. aus der auch Kaliumsulfide enthaltenden Lsg. ausgefällt wird.  $\text{K}_3\text{PS}_2\text{O}_2$  zerfällt beim Erwärmen seiner Lsg. auf  $90^\circ$  in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{K}_3\text{PSO}_3$ , das durch Alk. als ölige Flüss. abgeschieden wird.

**$\text{K}_3\text{PS}_2\text{O}_2$ .** Bei der Darstellung des vorigen Salzes entsteht als Nebenprodukt auch Trithiophosphat ( $\text{K}_3\text{PS}_3\text{O}$ ). Dieses zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{K}_3\text{PS}_2\text{O}_2$ ; letzteres zersetzt sich leicht weiter in  $\text{K}_3\text{PSO}_3$ , das durch  $\text{CaCl}_2$  leicht nachzuweisen, mit dem es eine charakteristische Trübung gibt. Krystalle nicht erhalten.

**Amidophosphorsäure**  $\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_2$ , von Stokes (Am. 15. 198; Ch. C. 1891. [1] 815) dargestellt, bildet zwei K-Salze:

**$\text{PO}(\text{OH})(\text{OK})\text{NH}_2$ ,** saures Salz, sechseckige Sterne und Rhomboëder, lösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. In Lsg. geht es beim Erhitzen schnell, in der Kälte allmählich in  $\text{KH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  über.

**$\text{PO}(\text{OK})_2\text{NH}_2$ ,** neutrales Salz, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., wird beim Kochen nicht merklich zersetzt.

Die **K-Salze der Phosphamin- und Phosphorstickstoffsäuren** werden gewöhnlich durch Neutralisation der Säuren mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gebildet:

**Kaliumpyrophosphaminat** aus dem Fe-Salz durch KOH; gummiartige, zerfliessliche Masse, in Alk. unlösl. (Gladstone, A. 76. 85; J. 1850. 282; Gladstone und Holmes, Soc. 2. 237).

**Kaliumpyrophosphortriaminat**  $\text{KP}_2\text{O}_4(\text{NH}_2)_3$ , weiss, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Gladstone, Soc. 4. 10; Ch. C. 1866. 345; J. 1866. 146).

**Kaliumpyrophosphornitrilat**, Tetraphosphorpentazotsaures Kali  $\text{KP}_2\text{O}_4\text{N}$ , weiss, unlösl. (Gladstone, Soc. 6. 268; J. 1868. 191).

## Kalium und Arsen.

**Kaliumarsenite.** Saures Kaliumarsenit  $2\text{KH}(\text{AsO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{As}_2\text{O}_3$ , mit Kalilauge behandelt, so dass erstere im Ueberschuss bleibt, gibt eine ölige, alkalisch reagirende Flüss., aus der Alk. rechtwinkelige Prismen des genannten Salzes abscheidet (Pasteur, A. 68. 309). In der Medizin als Fowler'sche Tropfen verwendet.

**Neutrales Kaliumarsenit**  $\text{KAsO}_2$ . Die Lsg. des vorigen, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gekocht, geht unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  in die Lsg. von  $\text{KAsO}_2$  über, welches durch Alk. als syrupdicke Masse ausgeschieden wird.

**$\text{K}_3\text{AsO}_3, 10\text{K}_2\text{SO}_4$ ,** in Prismen von hexagonalem Habitus aus der



Lsg. der Komponenten erhalten (Stavenhagen, Z. f. angewandte Ch. 1894. 165; Ch. C. 1894. [1] 816).

**Kaliumpyroarsenit**  $K_4As_2O_5$  wird aus der Lsg. des sauren Kaliumarsenits, nachdem man KOH im Ueberschuss zugemischt hat, durch Alk. gefällt. (Pasteur).

Kaliumarsenit und  $As_2O_3$  vereinigen sich mit Kaliumhalogeniden zu Doppelverbindungen. Die Lsg. von Kaliumarsenit in Essigsäure gibt mit einer Lsg. von KJ einen pulverigen Niederschlag von  $2KJ, 3As_2O_3 + H_2O$  (Harms), nach der Auffassung von Geuther:  $K_2O, 2As_2O_3 + As_2O_3J_2 + H_2O = KH(AsO_3)_2 + AsOJ$ . Auf ähnliche Weise erhielten Emmet und Harms (A. 91. 37) die Verbindungen:  $2KJ, 6KAsO_2 + 3H_2O$  und  $2KJ, 3As_2O_3 + H_2O$ . Schiff und Sestini (A. 228. 72) betrachten diese Verbindungen als Gemenge von  $2KJ + 4As_2O_3$  und  $2KJ + 4As_2O_3 + H_2O$ . Die vermischten Lsgn. von Kaliumarsenit und KJ scheiden nach dem Durchleiten von  $CO_2$  eine Verbindung  $KJ, 2As_2O_3$  in hexagonalen Krystallen ab, die in kaltem und heissem  $H_2O$  schwerlöslich ist und dadurch zersetzt wird; bei  $350^\circ$  zerfällt sie in  $J, As_2O_3$  und Kaliumarsenit (Rüdorff, B. 19. 2668).  $As_2O_3$  vereinigt sich unter den gleichen Umständen wie mit KJ auch mit KCl und KBr zu Doppelverbindungen:  $KCl, 2As_2O_3$  und  $KCl, As_2O_3$ , Krystallkrusten resp. sechsseitige Blättchen, die durch  $H_2O$  oder beim Erhitzen auf  $240^\circ$  zersetzt werden.  $KBr + 2As_2O_3$  kryst. in sechs- oder zwölfseitigen Säulen aus einer Lsg. von KBr in einem heissen Gemisch der Lsgn. von Kaliumarsenit und  $K_2CO_3$ ; zerfällt bei  $300^\circ$  (Rüdorff, B. 22. 2674).

**Kaliumarseniate. Trikaliumarseniat**  $K_3AsO_4$ . Kryst. aus einer sehr konz. Lsg. des zweifachsauren Salzes in zerfliesslichen Nadeln (Graham, P. A. 32. 47).

**Dikaliumarseniat**  $K_2HAsO_4$ . Aus dem zweifachsauren Salz und 1 Mol. KOH gebildet; ist nicht kryst. erhalten worden.

**Monokaliumarseniat**  $KH_2AsO_4$ . Wird dargestellt, indem man gleiche Theile  $As_2O_3$  und  $KNO_3$  zusammenschmilzt, dann in  $H_2O$  löst und die Lsg. verdampft. Kryst. in luftbeständigen Quadratoctaëdern, die in Rothglühhitze unter  $H_2O$ -Verlust schmelzen (es entstehen dabei pyro- und metaarsensaures Kali, die aber beim Auflösen unter  $H_2O$ -Aufnahme wieder in saures Orthoarseniat übergehen). Die Lsg. reagirt sauer. SG. 2,851 (Schröder). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g  $H_2O$   $0,168^\circ$ , Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 30,2 (Raoult, C. r. 98. 510).

**Kaliumsulfarsenite.  $KAsS_3$  und  $K_2AsS_3$**  entstehen durch Vereinigung von  $As_2S_3$  mit  $K_2S$ , auch durch Erhitzen von Kaliumsulfarseniat.  $K_3AsS_3$  wird als weisses Pulver aus der Lsg. von  $As_2S_3$  in  $K_2S$  gefällt. Die Lsgn. sind sehr unbeständig. (Andere Salze beschrieb Berzelius.) Durch Nilson sind folgende Salze aus dieser Gruppe bekannt geworden:

**$K_2S, 3As_2S_3 + 2H_2O$** . Die kochende konz. Lsg. von  $K_2CO_3$  wird mit  $As_2S_3$  ges.; es entwickeln sich  $CO_2$  und  $H_2S$ ;  $As_2S_3$  fällt aus. Sättigt man mit sulfarseniger Säure und filtr. von  $As_2S_3$  ab, so erstarrt die Lsg. zu einer hellgelben amorphen Masse, die allmählich zerfliesst und rothe Körper oder prismatische Kryst. von der angegebenen Zusammensetzung zurücklässt. Sie schmelzen zu einer dunklen Masse und werden von KOH und  $NaCO_3$  gelöst (J. pr. [2] 12. 21).



$\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Die mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  ges. Lsg. von KSH oder  $\text{K}_2\text{S}$  setzt unter dem Exsiccator im Vakuum diese Verbindung in rothen Kryst. ab, die sich in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht vollständig wieder lösen. Daneben entsteht auch ein brauner Körper, der mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine blutrothe gelatinöse Masse gibt, in welcher KOH das Salz  $3\text{K}_2\text{S}, 2\text{As}_2\text{S}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  erzeugt (es entsteht auch durch Behandlung von  $\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Kaliumsulfarseniate.**  $\text{K}_4\text{As}_2\text{S}_7$  (aus  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten), eine gelbe Masse;

$\text{K}_3\text{AsS}_4$  (aus der Lsg. des vorigen als ölige, krystallisch erstarrende Flüss. gefällt (auch aus  $\text{KAsS}_3$  und einem Ueberschuss von KSH);

$\text{KAsS}_3$  (aus der Mutterlauge des vorigen);

$\text{KH}_2\text{AsO}_3\text{S}$ , das beim Durchleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  durch eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  sich in weissen Kryst. abschied (Péan de St. Gilles, A. ch. [3] 57. 224; siehe auch Fehling's Handwörterbuch I. 760). Nilson stellte noch die folgenden Salze dar:

$3\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  ges. Lsg. von KSH oder  $\text{K}_2\text{S}$  wird mit dem doppelten Volumen KSH versetzt und im Vakuum verdunstet; es entwickelt sich  $\text{H}_2\text{S}$  und As fällt nieder; aus der gelben Flüss. schießen schwachgelb gefärbte rhombische Kryst. an, die in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. HCl fällt aus der Lsg.  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

$\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{S}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  war schon Cloez bekannt, ist aus der durch Kochen von  $\text{As}_2\text{S}_3$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hergestellten hellgelben Masse (siehe  $\text{K}_2\text{S}, 3\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) bei Behandlung mit Alk. in farblosen, spitzen Kryst. erhalten worden, die in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwerl. sind, beim Erhitzen unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust gelb werden (Nilson l. c.).

**Kaliumarsenfluoride.** Marignac (A. 145. 249) erhielt durch Auflösen von Kaliumarseniat in HFl:

$\text{AsFl}_3, \text{KFl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen in wenig HFl:

$\text{AsOFl}_3, \text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Das erstere Salz, mit HFl und KFl-Lsg. versetzt, gibt:

$\text{AsOFl}_3, 2\text{KFl} + (\text{AsFl}_3, 2\text{KFl}) + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Beim Erhitzen zersetzen sich alle unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und HFl.

## Kalium und Antimon.

**Kaliumantimonit**  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{Sb}_2\text{O}_3 = \text{K}_2\text{Sb}_6\text{O}_{10}$  scheidet sich aus der siedenden Lsg. von 2 Thln. KOH in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , die 1 Thl.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  suspendirt enthält, ab. Rhombische Prismen. Wird durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt und wandelt sich an der Luft schnell in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  um.  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der siedenden ges. Lsg. von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in KOH in rektangulären Blättchen (Cormimboeuf, C. r. 115. 1305; Ch. C. 1893. [1] 250).

**Kaliumantimoniate.**  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird von  $\text{KNO}_3$  beim Glühen sehr heftig angegriffen, Sb wird unter Verpuffen oxydirt. Bei Anwendung eines genügenden Ueberschusses von  $\text{KNO}_3$  findet sich in der Schmelze nur Kaliumantimoniat (neben  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KNO}_2$ ). Dasselbe Produkt erhält man bei Anwendung von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Die Schmelze enthält ver-

schiedene Antimoniate, die sich in der Löslichkeit in  $H_2O$  unterscheiden. Der in  $H_2O$  unlösl. Theil,

**Neutrales, wasserfreies Kaliumantimoniat**  $KSbO_3$ , entsteht nach Frémy ausschliesslich (oder vorzugsweise) bei Anwendung von 1 Thl. Sb auf 4 Thle.  $KNO_3$ . Das Salz ist in warmer Kalilauge lösl., fällt aber beim Erkalten wieder aus. Durch Kochen mit  $H_2O$  oder längere Einwirkung von kaltem  $H_2O$  löst es sich allmählich, und die eingedickte Lsg. scheidet endlich eine gummiartige, durchsichtige Masse ab. Die Zusammensetzung dieses von Frémy

**Neutrales, gummiartiges Kaliumantimoniat** genannten Salzes ist nach Frémy im getrockneten Zustande  $2KSbO_3 + 5H_2O$ , nach v. Knorre und Olschewsky (B. 18. 2353) bei  $100^\circ$   $2KSbO_3 + 3H_2O$  (vielleicht  $K_2H_2Sb_2O_7 + 2H_2O$ ) (vergl. Rammelsberg, P. A. 52. 197). Das gummiartige Salz entsteht auch auf mannigfache andere Weise; beim Schmelzen des  $H_2O$ -freien (unlösl.) Salzes oder von Brechweinstein (Dexter, P. A. 100. 563) mit KOH; Oxydation einer Lsg. von  $Sb_2O_3$  in KOH mit  $KMnO_4$  (Reynoso). Rieckher (D. 145. 313) stellte es dar, indem er  $Sb_2S_3$  mit KOH kochte und die heisse Lsg. von  $KSbO_3$  und  $K_3SbS_4$  mit  $Cu(OH)_2$  digerirte; es schieden sich zunächst weisse, warzige Massen ab, die zum Theil in  $H_2O$  lösl., der Rückstand zerfloss an der Luft und gab am Ende die gummiartige Masse. Aehnlich ist das Verfahren von Duyk (Chem. Ztg. 17. Rep. 169; Ch. C. 1893. [1] 254). Das gummiartige Kaliumantimoniat ist in  $H_2O$ , namentlich in warmem, lösl. (durch  $NH_4Cl$  fällbar), NaCl-Salze geben einen zuerst gelatinösen, bald körnig werdenden Niederschlag (von metantimonsaurem Natron). Beim Erhitzen verliert das Salz  $H_2O$  und wird in kaltem  $H_2O$  schwerer lösl.,  $H_2O$ -frei ist es unlösl.; durch siedendes  $H_2O$  wird es aber in den früheren Zustand zurückgeführt. Stärkere Säuren fällen aus der Lsg. des gummiartigen Salzes Antimonsäurehydrat,  $CO_2$  fällt  $2K_2O \cdot 3Sb_2O_5$  (Heffter, P. A. 86. 427; v. Knorre u. O., l. c.), Berzelius gab die Formel:  $2KH(SbO_3)_2 + 2H_2O$ . Dieses **saure Kaliumantimoniat** ist, bei  $100^\circ$  getrocknet,  $2K_2O \cdot 3Sb_2O_5 + 7H_2O$ , in kaltem und heissem  $H_2O$  schwerlösl., wird beim längeren Erhitzen mit  $H_2O$  im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^\circ$  gelöst (die Lsg. gibt dann mit Na-Salzen sofort kryst. Niederschläge). Nach Frémy entsteht beim Erhitzen von Antimonsäure oder der vorgenannten Salze mit KOH im Silbertiegel eine Masse, deren Lsg. Kryst. eines zerfliesslichen Salzes:  **$K_4Sb_2O_7$**  (zerfliessliches Kaliumantimoniat, neutrales Kaliummetantimoniat) absetzt, das durch viel kaltes  $H_2O$  unter Abgabe von KOH in ein körniges, in kaltem  $H_2O$  ziemlich schwer lösl. Salz (körniges Kaliumantimoniat, saures Kaliummetantimoniat) umgewandelt wird. Als Formel für letzteres gibt Frémy an:  **$2KSbO_3 + 7H_2O$** . v. Knorre und Olschewsky konnten keines der beiden Salze erhalten. Die Lsg. der Schmelze von Antimonsäure mit KOH gab vielmehr mit Alk. harzartige Massen, die Na-Salze kaum fällten und in denen K und Sb in dem Verhältniss, wie in  $KSbO_3$  enthalten waren (B. 20. 3044). v. Knorre und Olschewsky beschreiben ein in  $H_2O$  schwerlösl. Salz, das auf verschiedene Weise (nach der Methode von Reynoso etc.) dargestellt wurde, von der Zusammensetzung:  **$2KSbO_3 + 5H_2O$**  (vielleicht  $K_2H_2Sb_2O_7 + 7H_2O$ ). Bei  $100^\circ$  waren noch 4 Mol.  $H_2O$  in dem Salze enthalten (siehe auch Frémy, J. pr. 29. 86; 34. 288; Heffter, P. A. 86. 427).



Ueber Elektrolyse von Kaliumantimoniatlsgn. siehe Bartoli und Papasogli (Ch. C. 1889. 1, 177).

**Kaliumsulfantimonite.**  $K_4Sb_4S_7$ .  $Sb_2S_3$  wird von einer konz. Lsg. von  $K_2S$  grossentheils gelöst; beim Erkalten setzen sich gelbliche octaedrische Kryst. von obiger Zusammensetzung ab, die von kaltem  $H_2O$  zersetzt werden unter Abscheidung eines gelben Niederschlages. Wendet man zum Lösen des  $Sb_2S_3$  eine weniger konz. Lsg. von  $K_2S$  an, so entstehen beim Eindampfen hellrothe, prismatische Kryst. von  $2Sb_2S_3 \cdot K_2S \cdot 3H_2O$  ( $= K_2Sb_4S_7 + 3H_2O$ ). Wird  $Sb_2S_3$ ,  $K_2CO_3$  und  $S$  zusammengeschmolzen und das Produkt in  $H_2O$  gelöst, so erhält man aus der Lsg. rothe Kryst. von  $KSbS_2$ , die mit  $H_2O$  einen orange-gelben Niederschlag von  $Sb_2S_3$  geben (Ditte, C. r. 102. 168; Ch. C. 1886. 178).

**Kaliumsulfantimoniate.**  $2K_3SbS_4 + 9H_2O$  wurde nach den allgemeinen Methoden (aus  $Sb_2S_3$ ,  $S$  und  $K_2S$  [gelöst], Schmelzen von  $Sb_2S_3$  mit  $K_2CO_3$ ) dargestellt. Am besten durch Kochen von  $K_2CO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Sb_2S_3$  und  $S$  mit  $H_2O$  zu bereiten. Das Filtr. scheidet beim Eindampfen farblose oder gelbliche Kryst. des Salzes ab. Mit Kalilauge gibt es zum Theil das Doppelsalz  $K_3SbS_4 \cdot KSbO_3 + 5H_2O$  (farblos) (Schiff, A. 164. 202; v. Fehling, Handwörterbuch I. 703).

**Doppelsalze mit  $SbCl_3$ ,  $SbJ_3$ ,  $SbFl_3$  und  $SbBr_3$ .** Durch Vermischen der Lsgn. von  $KCl$  und  $KBr$  mit der von  $SbCl_3$  wurden dargestellt:

$3KCl, SbCl_3$ , zerfliessliche Krystallblätter;

$2KCl, SbCl_3$ , trikline Säulen;

$SbCl_3, 3KBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ , gelbe Pyramiden;

$SbCl_3, KBr, H_2O$  und

$2SbCl_3, 3KCl + 2H_2O$  (Atkinson, Soc. 43. 289; v. Fehling I. 670).

$KJ$  vereinigt sich mit  $SbJ_3$  zu den Verbindungen:  $3KJ, 2SbJ_3 + 3H_2O$ ;  $KJ, SbJ_3 + H_2O$ , welche durch  $CS_2$  zersetzt werden (Nicklès; Schäffer, Graham-Otto II. 1881. 560).

Die Doppelsalze von  $KFl$  mit  $SbFl_3$  werden auf verschiedene Weise, z. B. durch Auflösen eines Gemenges von  $Sb_2O_3$  und  $K_2CO_3$  in wässriger  $HFl$  und Verdampfen erhalten.

$SbFl_3, KFl + KFl$ , rhombische Blättchen oder spitze Octaëder, von saurer Reaktion, in 9 Thln.  $H_2O$  von  $13^\circ$  lösl., in Alk. und Ae. unlösl. S.  $120^\circ$ ; wirkt in feuchtem Zustande auf Glas.

$SbFl_3, KFl$ , grosse, rhombische Octaëder oder glänzende Prismen, in 2,8 Thln.  $H_2O$  lösl. (de Haën, Ch. C. 1889. [1] 176; Frölich, Ch. C. 1891. [1] 176).

$SbFl_3$  kryst. mit  $KHSO_4$  zusammen und bildet damit die Verbindung:  $SbFl_3, KHSO_4$  (Frölich l. c.).  $SbFl_3, K_2SO_4$  wird in ähnlicher Weise wie  $SbFl_3, KFl$  dargestellt (de Haën l. c.).

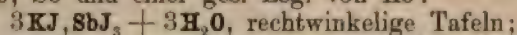
Die Verbindungen mit  $SbFl_3$  kryst. aus den Lsgn. der Komponenten:

$SbFl_3, KFl$ , auch aus der Lsg. des gummiartigen Kaliumantimoniatlsgn. in  $HFl$  erhalten; luftbeständige, sehr lösl. Tafeln.

Mit überschüssigem  $KFl$  entsteht  $SbFl_3, KFl + KFl + 2H_2O$ , monokline Kryst., S.  $290^\circ$ .



Doppelsalze von KJ mit  $\text{SbJ}_3$  entstehen durch Zusammenwirken von J, Sb und einer ges. Lsg. von KJ:

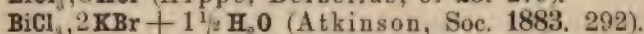
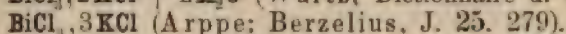
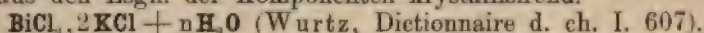


$\text{KJ}, \text{SbJ}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Nicklès, C. r. 51. 1097; Ch. C. 1861. 239; J. 1860. 176).

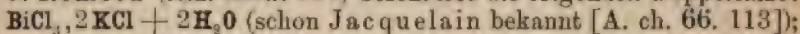
## Kalium und Wismuth.

**Kaliumsalze der Wismuthsäure.** Die Zusammensetzung der bisher dargestellten Salze ist noch unsicher. Das Salz  $\text{KBi}_2\text{O}_6$  von Arppe (P. A. 64. 237; A. 56. 237) (durch Kochen von  $\text{HBiO}_3$  mit KOH als rothes Pulver erhalten) ist nach Muir (Soc. 1876. [1] 144) die Säure selbst. Eine Verbindung mit der von Arppe angegebenen Zusammensetzung erhielt Jacquelin [A. ch. 66. 13] durch Calciniren von Bi mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Nach Geuther (Jenaische Zeitschr. f. Naturw. 13; Suppl. 1. 148) existiren saure Salze, nach der allgemeinen Formel  $2\text{KBiO}_3 + n\text{Bi}_2\text{O}_3$  zusammengesetzt (von rothbrauner bis violettbrauner Farbe); Muir und Carnegie erhielten solche sauren Salze von der Zusammensetzung  $(\text{KO})_2\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{KOBi}_3\text{O}_5$  als braune oder rothe Krystallisationen aus  $\text{HBiO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Geuther beschreibt auch basische Salze.

**Doppelverbindungen mit  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{O}_5)_3$ .** Gewöhnlich aus den Lsgn. der Komponenten krystallisirend.

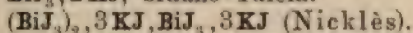
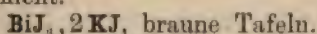


J. Remsen (Am. 1892. 104) beschreibt die folgenden Doppelsalze:



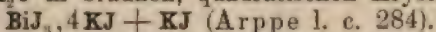
aus der Lsg. von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in HCl und 2 Mol. KCl; luftbeständige Kryst.

$\text{BiCl}_3, \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  ( $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 2 Mol. KCl in HCl gelöst), luftbeständige Nadeln. Ein Salz mit 3KCl beobachtete J. Remsen nicht.



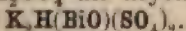
Das letztere Doppelsalz erhielt auch Astre (C. r. 110. 525, 1137; Ch. C. 1890. 2, 56) aus J, Bi und KCl als rubinrothe Blättchen.

Aus der Lsg. von  $\text{BiJ}_3$  in Essigäther und KJ kryst.  $(\text{BiJ}_3)_2, 3\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O}$  in braunen, quadratischen Kryst. (Astre l. c.).



$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{KBi}(\text{SO}_4)_2$  wurde aus  $\text{BiCl}_3, 2\text{KCl}$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Nadeln oder Tafeln erhalten; durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  wird die Verbindung in  $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zersetzt (Berzelius, J. 25. 286).

$\text{K}_2\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$  fällt beim Vermischen der salpetersauren Lsg. von Bi mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als krystallinischer Niederschlag.



$\text{K}_2\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus einem Gemisch alkoholischer Lsgn. eines Bi-Salzes und Natriumthiosulfat durch K-Salze als gelber Niederschlag gefällt. In langen, gelbgrünen Nadeln kryst. erhält man die Verbindung, wenn man 1 Thl. KCl, 3 Thle. kryst.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{BiCl}_3$ , enthaltend 1 Thl. Bi, in  $\text{H}_2\text{O}$  löst, durch Alk. fällt, in  $\text{H}_2\text{O}$  wieder löst

und mit Alk. erh., bis eben eine Trübung entsteht; im Dialysator mit konz. Alk. in Berührung gebracht, scheidet die Lsg. Kryst. ab, die im trockenen Zustande an der Luft unveränderlich sind, feucht dagegen sich leicht, unter Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , zersetzen.

## Kalium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffkalium.** Durch direkte Vereinigung von C mit K in der Glühhitze entsteht eine schwarze,  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzende Masse. Sie tritt auch bei der Darstellung des K auf und findet sich in den Vorlagen, in denen die K-Dämpfe kondensirt werden (Davy; Berzelius). Sehr ähnlich ist das aus Acetylen gas und K zu erhaltende Acetylenkalium  $\text{C}_2\text{K}_2$  (Berthelot, Bl. [2] 5. 188; J. 1866. 514).

**Kohlenoxydkalium**  $\text{COK}_2$  (?). In der schwarzen Masse, welche bei der Darstellung von K auftritt, findet sich hauptsächlich diese Verbindung, welche auch aus reinem CO (das durch Pyrogallussäure von O befreit ist) und dem Metall durch schwaches Erhitzen (auf  $80^\circ$ ) dargestellt werden kann. Bei der Bereitung nach letzterem Verfahren erhält man einen grauen, krystallinischen Ueberzug des K, der nach einiger Zeit unter rapider Absorption von CO und Wärmeabgabe sich in eine rothe Masse verwandelt. Nach Brodie (A. 113. 357) geben 100 Thle. K 171,6 Thle. der Verbindung, welches Verhältniss der Formel  $\text{KCO}$  (oder eines Polymeren derselben) entspricht. Unter Steinöl ist die Verbindung beständig, mit  $\text{H}_2\text{O}$  aber zersetzt sie sich unter heftiger Explosion; sogar im trockenen Zustande detonirt sie zuweilen. Wasserfreier Alk. zerlegt sie, KOH geht in Lsg. und es bleibt ein rothes Pulver, das rhodizonsaure Kali (Will, A. 118. 177, 187), woraus sich durch Oxydation leicht krokonsaures Kali bildet. HCl verwandelt es bei Luftabschluss in eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, Trihydrokarboxylsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ , die in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist und mit Basen Salze bildet, die sich an der Luft schwarz oder roth färben. Durch Oxydation, erst an der Luft, dann mit  $\text{HNO}_3$ , geht sie in Dihydrokarboxylsäure  $\text{H}_8\text{C}_{10}\text{O}_{10}$  und Oxykarboxylsäure  $\text{H}_{26}\text{C}_{10}\text{O}_{23}$  über, ebenfalls krystallisirende Verbindungen. Durch Einwirkung von Luft auf Kohlenoxydkalium entsteht die Hydrokarboxylsäure  $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{O}_{10}$ , die mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Dihydrokarboxylsäure und Rhodizonsäure  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$  übergeht.

Das aus Kohlenoxydkalium durch weitere Aufnahme von CO entstandene rothe Produkt enthält K-Salze der Karboxylsäure  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ , aus denen durch Säuren unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme Rhodizonsäure hervorgeht. Endprodukt bei der Oxydation von Kohlenoxydkalium ist Kaliumoxalat (siehe Graham-Otto. III. 1884. 219; Brodie, Soc. 12. 269; A. ch. [3] 59. 199; Lerch, A. W. 45. 721; A. 124. 20).

**Kaliumkarbonyl**  $\text{KCO}$  erhielt Joannis (C. r. 116. 1518; Ch. C. 1893. [2] 355), als er in die Lsg. von Kaliumammonium in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-50^\circ$  trockenes CO einleitete; die zuerst braunrothe Lsg. farbte sich blau, dann röthlichweiss und hinterliess nach Verdampfen des  $\text{NH}_3$  einen röthlichweissen Rückstand. Im zugeschmolzenen Rohr färbt sich die Substanz dunkler und explodirt bei  $100^\circ$ . Zerfliesst in



Berührung mit Wasserdampf, färbt sich braun und ist dann mit gelber Farbe in  $H_2O$  lösl.

### Kaliumkarbonat.

Alkali vegetabile fixum.

$K_2CO_3$ ; MG. 137,91; 100 Thle. enthalten 56,60 K, 8,68 C, 34,72 O.

**Bildung.** Ueber die direkten Bildungsweisen: Einwirkung von K auf  $CO_2$  und  $H_2O$ , Neutralisation von KOH mit  $CO_2$  siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 78; II. 1. 18); Channing (A. 56. 161); sie sind für die Darstellung von keiner Bedeutung. Die chemischen Vorgänge, welche allen Darstellungsweisen zu Grunde liegen, sind zweierlei Art:

1. Zersetzung der organischen K-Verbindungen durch Erhitzen. Die K-Salze mit flüchtigen, anorganischen Säuren, z. B.  $KNO_3$ , geben beim Glühen mit Kohle ebenfalls das Karbonat.

2. Doppelte Umsetzung von Karbonaten verschiedener Metalle ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  etc.) mit K-Salzen ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ). Zuweilen wird durch besondere Leitung des Prozesses zunächst KOH dargestellt und dieses direkt mit  $CO_2$  in  $K_2CO_3$  übergeführt. Saures Kaliumkarbonat  $KHCO_3$  zerfällt beim Erhitzen in  $K_2CO_3$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ ; eine Reaktion, von der bei Darstellung des reinen  $K_2CO_3$  Gebrauch gemacht wird.

**Darstellung.** Zur Darstellung im Laboratorium eignen sich am besten die Methoden der Zersetzung organischer K-Verbindungen. Ausgangsmaterial ist ausschliesslich der Weinstein (saures Kaliumtartrat). Dieser wird nach der Reinigung in eisernen Tiegeln verkohlt, die Weinsteinkohle mit heissem  $H_2O$  ausgelaugt und das Filtr. zur Ausscheidung von  $CaCO_3$  einige Zeit sich selbst überlassen, wieder filtr., in einem Fe-, Ag- oder Pt-Gefäss zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 3 Thln. kaltem  $H_2O$  ausgelaugt, vom Ungelösten dekantirt und wieder zur Trockne verdampft. Das Produkt, Weinstein-salz, Sal tartari, Kali carbonicum e tartaro enthält noch Verunreinigungen, namentlich Ca-Salze, von denen es durch Waschen mit kaltem  $H_2O$  (Wackenroder), Umkryst. aus siedendem  $H_2O$  oder durch Kochen mit sehr verd. HCl (Stürenberg und Dulk, N. Br. Arch. 20. 60) befreit werden kann. Das so gewonnene Salz ist selbst für medizinische und analytische Zwecke brauchbar. Stas (AG. und Prozent. 340) behandelt gepulverten Weinstein mit HCl-saurem  $H_2O$ , trocknet, um  $SiO_2$  unlösl. zu machen, und entfernt die Na-Salze durch Umkryst. Jetzt erst wird der Weinstein im Ag-Tiegel verkohlt. Will man aus Weinstein nicht nur  $K_2CO_3$ , sondern auch einen Theil der Weinsäure gewinnen, so lässt man Kalkmilch einwirken und erhält dadurch eine Lsg. von neutralem Kaliumtartrat neben einem Niederschlage desselben Ca-Salzes. Aus ersterem wird  $K_2CO_3$  bereitet (Gatty, D. 120. 65; J. 1851. 689; Wagner, W. J. 1861. 206; siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 20). KCN, eine häufige (durch den N-Gehalt der organischen Stoffe bedingte) Verunreinigung, kann sicher nur durch wiederholtes Lösen des Präparates und Verdampfen beseitigt werden.



Ein anderes Ausgangsmaterial ist saures Kaliumoxalat (Sauerkleesalz), das gegenwärtig billig aus künstlicher Oxalsäure zu erhalten ist.

Weinstein mit  $\text{KNO}_3$  gemengt verpufft beim Glühen; es hinterbleibt bei Anwendung von 2 Thln. Weinstein auf 2 Thle.  $\text{KNO}_3$  eine schwarze Masse (schwarzer Fluss,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und C), bei Anwendung von 1 Thl. Weinstein und 1 Thl.  $\text{KNO}_3$  eine weisse Masse (weisser Fluss), C-freies  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit unzersetztem  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KNO}_2$ . Auch bei dieser Darstellungsmethode bildet sich KCN (Wackenroder), nach Engelhardt und Wicke (A. 94. 43; J. 1855. 332) Kaliumcyanat.  $\text{KNO}_3$  mit Kohle verpufft, gibt das sogen. Nitrum fixum,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit etwas  $\text{KNO}_2$  und KCN verunreinigt (Wackenroder; Riegel, N. J. Ph. 3. 263; J. 1855. 332; Zinkeisen, J. Ph. 1856. 65; Brown, B. 18. 2010). Zur Darstellung im Kleinen kann man auch eine Lsg. von KCl mit Ammoniumbikarbonat unter Zusatz von Alk. fällen.

Darstellung in der Technik. Fast alle von der Natur dargebotenen Formen, in denen K-Verbindungen in reichlicherer Menge enthalten sind, liefern das Material zu der Darstellung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , werden aber in sehr verschiedenem Maasse benutzt. Der zum Theil recht bedeutende Kaligehalt der in den Gesteinen vorkommenden Mineralien wird kaum ausgebeutet. Da das Kali durch Zersetzung der Gesteine in den Erdboden gelangt, von hier als für den Lebensprozess nothwendiger Bestandtheil von den Pflanzen aufgenommen und in ihnen konz. wird, so ist die Pflanzensubstanz eine sehr geeignetes Material für die Darstellung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Dazu kommt, dass der grösste Theil der in den Pflanzen vorkommenden K-Verbindungen organischer Natur ist (namentlich Salze der Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure), so dass man aus ihnen durch einfaches Glühen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhält. Früher stellte man  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auch in der Technik fast ausschliesslich aus Pflanzenaschen dar. Die grösste Ausbeute würde die Asche von saftreichen Pflanzentheilen geben, gewöhnlich aber verwendet man Holzasche (in Russland, Nordamerika, Ungarn). Von den Bestandtheilen der Holzasche sind etwa 15 bis 30 % in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Verbindungen, davon in der Buchenholzasche ca. 12 bis 15 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , im Eichenholz ca. 7 %, die anderen sind  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (bis 12 %), sehr wenig NaCl; die in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , häufig auch  $\text{MnO}$  (Böttlinger, A. 50. 407; Hertwig, A. 46. 97; Deninger, A. 44. 443; Graham-Otto III. 1884. 206); Rebenasche enthält ca. 29 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; noch reicher ist die Asche krautartiger Pflanzen, wie Sonnenblumen, Tabak, Kartoffel, Equisetum (Hazard, A. P. [2] 1. 65; W. J. 1859. 175; Fresenius, J. pr. 70. 85; W. J. 1857. 123). Die Pflanzenaschen werden in Holzbottichen (Aeschern) ausgelaugt (konz. Lauge scheidet oft beim Erkalten das meiste  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aus), die Lsgn. in eisernen Pfannen (Pott), gegenwärtig in Calciniröfen zur Trockne oder soweit verdampft, dass sie beim Erkalten eine braune Krystallmasse geben. (Der Rückstand von der Lsg., Seifensiederasche, enthält Calciumphosphat und dient deswegen als Düngemittel, auch als Material für Salpeterhaufen in Salpetersiedereien.) Die beim Verdampfen der Lsg. zurückgebliebene Krystallmasse wird in Flammenöfen geglüht, bis die organische Substanz verbrannt und

alles  $H_2O$  verjagt ist. Das Produkt, die gebrannte oder calcinirte Pottasche, *Cineres clavellati*, enthält von lösl. Bestandtheilen ausser  $K_2CO_3$  noch  $KCl$ ,  $K_2SO_4$  und Kaliumsilikat, häufig auch  $K_2S$  und daraus entstandenes  $K_2S_2O_3$ , ferner Na-Salze, Spuren von Kaliumpermanganat, das der Asche bläuliche Farbe gibt, Kaliumphosphat (v. Kobell, *Kastn.* 8. 222; Hermann, *J. pr.* 22. 24). Die amerikanische Pottasche (Steinasche) wird unter Anwendung von Aetzkalk bereitet und hält deswegen viel  $KOH$ . Zur Reinigung der gebrannten Pottasche schmilzt man sie zunächst mit Sägespänen, wodurch  $KOH$  und  $K_2S$  in Karbonat übergeführt werden (Lunge, *D.* 182. 193; W. J. 1866. 215). Nach dem Lösen in kochendem  $H_2O$ , Filtr. und Erkalten lassen kryst. alles  $K_2SO_4$  aus (das in  $K_2CO_3$ -Lsg. sehr wlös.), bei weiterem Eindampfen reines  $K_2CO_3$ ; in der Mutterlauge bleiben namentlich  $KCl$  und Kaliumsilikat (Mayer, *P. A.* 46. 651). Durch Erhitzen in eisernen (oder silbernen) Kesseln werden die Krystalle entwässert und es bleibt gereinigte Pottasche, *Kali carbonium depuratum*. Um  $SiO_2$  vollständig zu entfernen, ist ein Zusatz von festem Ammoniumkarbonat zur Lsg. empfehlenswerth (Wurte, *Ch. G.* 1852. 203; J. 1852. 357). Ueber andere Reinigungsmethoden siehe Rieckher (*N. J. Ph.* 18. 67; J. 1863. 282), Artus (*J. pr.* 15. 124). Am besten wandelt man  $K_2CO_3$  durch Einleiten von  $CO_2$  in die Lsg. in  $KHCO_3$  um. Dabei wird zuerst  $SiO_2$  gefällt,  $KCl$  und die Na-Salze bleiben in der Mutterlauge von  $KHCO_3$  oder werden durch Auswaschen entfernt. Beim Erhitzen von  $KHCO_3$  bleibt  $K_2CO_3$  im reinsten Zustande zurück.

Als Nebenprodukt wird  $K_2CO_3$  bei der Darstellung von Weinsäure gewonnen, wenn man Weinstein mit Kreide und  $H_2O$  unter Druck zersetzt. Es entstehen neutrales Calcium- und Kaliumtartrat, sowie  $CO_2$ , die überschüssiges  $CaCO_3$  in Lsg. hält. Letzteres wirkt dann mit  $CO_2$  zugleich auf das Kaliumtartrat ein:  $C_4H_4K_2O_6 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = C_4H_4CaO_2 + 2KHCO_3$ . Die Lsg. von  $KHCO_3$  gibt beim Eindampfen und Erhitzen  $K_2CO_3$  (Dietrich, *B.* 11. 2036).

Die K-Salze der Zuckerrübe reichern sich bei der Zuckerfabrikation in der Melassenschlempe an. Aus diesem Material werden gegenwärtig (namentlich in Nord-Frankreich) bedeutende Mengen Pottasche dargestellt. Die mit  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  angesäuerte Melasse wird zur Trockne verdampft; es bleibt die sehr lockere und poröse Schlempekohle zurück, welche alle Mineralsalze der Melasse enthält. Durch einfaches Auslaugen soll aus ihr bereits eine sehr reine Pottasche erhalten werden können. Gewöhnlich wird die Schlempekohle calcinirt; das Produkt, die weissgebrannte Schlempekohle, enthält ausser  $K_2CO_3$  viel  $CaCO_3$  (10 bis 25%),  $Na_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KCl$ , zuweilen bedeutende Mengen  $KCN$ : Durch mehrfaches Auslaugen werden nach einander  $K_2SO_4$ , ein Gemenge von  $K_2CO_3$  und  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2CO_3$ , ein Doppelsalz  $K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 12H_2O$  abgeschieden. Die Mutterlauge hinterlässt nach mehrfachem Eindampfen und Calciniren raffinirte Pottasche mit 91%  $K_2CO_3$ . Das eben genannte Doppelsalz von  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  wird durch geringe Menge siedendes  $H_2O$  zerlegt und die Lsg. liefert eine sehr reiche Pottasche (Wagner, *Chem. Techn.* 1886; Graham-Otto III. 1884. 210; Ducastel, *D.* 141. 240; W. J. 1856. 84; Sauerwein, *D.* 170. 315; W. J. 1863. 280; Pfeiffer, *A. Ph.* [2] 150. 97; Ch. C. 1872. 491; Crespel und Bocquet, *Monit. scient.* 1870. 24; J. 1870. 211;



B. 6. 156). Nach Pélignot (C. r. 80. 219) enthält aus Rübenmelasse dargestelltes  $K_2CO_3$  oft beträchtliche Mengen Kaliumphosphat (2 bis 4 %), wodurch es für gewisse technische Zwecke, z. B. Herstellung von Krystallglas, ungeeignet wird. Ueber Pottaschebereitung aus Weinschlempe siehe Billet (Gén. indust. 2. 222; J. 1859. 176).

Seit einigen Jahrzehnten stellt man auch aus dem an K-Salzen reichen Wollschweiss  $K_2CO_3$  dar (Maumené und Rogelet, Bl. [2] 4. 472; W. J. 1865. 295). Die durch Auslaugen der Wollfiesse erhaltene braune Flüss. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen und in eisernen Retorten verkohlt (hierbei entwickeln sich flüchtige ammoniakalische Produkte und gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche letztere als Leuchtmaterial Verwendung finden können). Die Kohle wird verascht und wie bei dem vorherigen Verfahren verarbeitet. Die so gewonnene Pottasche enthält ca. 72 %  $K_2CO_3$  (Maumené und Rogelet, Rép. chim. appl. 2. 133; W. J. 1860. 199; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, Lond. 1863. 41; W. J. 1863. 275; Chandelon, Monit. scient. 1864. 267; W. J. 1864. 200; Anderson, W. J. 1865. 292).

In neuerer Zeit werden die Stassfurter Kalisalze (KCl und  $K_2SO_4$ ) auf Pottasche verarbeitet. Hierbei kommen meistens das bei  $Na_2CO_3$  zu beschreibende Leblanc'sche und die anderen daselbst angegebenen Verfahren zur Anwendung. KCN und KCNS bilden sich in der nach Leblanc bereiteten Pottascheschmelze in bedeutenderer Menge als in der Sodaschmelze; die Mittel zur Zerstörung dieser Verbindungen siehe bei  $Na_2CO_3$ . Eine Beimischung von  $MgSO_4$  in  $K_2SO_4$  (oder Zusatz von MgO zur Schmelze) wirkt vorteilhaft; das rohe Kaliumkarbonat ist dann porös und leicht auszulaugen, was sonst nur schwierig gelingt (Balard, Bl. soc. d'encour. 1865. 570; Lunge, D. 182. 388; W. J. 1866. 216; Precht, B. 20. 79c).

Von den für die Darstellung von  $K_2CO_3$  allein anwendbaren Methoden ist die wichtigste die von Engel (C. r. 93. 725; Ch. C. 1881. 392; Ch. C. 1883. 13; Org. Chem. Ind. 12. 100; Ch. C. 1889. 1. 486): KCl,  $K_2SO_4$  oder Carnallit wird in  $H_2O$  gelöst, mit MgO oder  $MgCO_3$  versetzt und unter beständigem Schütteln  $CO_2$  eingeleitet. Es entsteht durch Wechselersetzung ein unlösl. Doppelsalz nach:  $3Mg(CO_3)_2 + 2KCl + CO_2 + H_2O = 2(MgCO_3, KHCO_3) + MgCl_2$ . Beim Erhitzen für sich oder mit  $H_2O$  zerfällt dieses Doppelsalz in  $K_2CO_3$  und in  $MgCO_3$  nach:  $2(MgCO_3, KHCO_3) = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ . Aus dem als Nebenprodukt entstandenen  $MgCl_2$  wird durch Glühen mit Wasserdampf MgO regeneriert. Wittgen und Cuno (B. 15. 2277) ersetzen MgO oder  $MgCO_3$  durch ZnO resp.  $ZnCO_3$ ; es entsteht ebenfalls ein unlösl. Doppelsalz von  $ZnCO_3$  und  $KHCO_3$ , das in gleicher Weise wie jenes zerlegt wird. Die Mutterlauge von  $K_2CO_3$  scheidet das Doppelchlorid  $ZnCl_2, 2KCl$  ab, das durch viel  $H_2O$  in  $ZnCl_2$  und KCl zerfällt; ersteres wird leicht wieder in ZnO übergeführt. Frerichs (Ch. C. 1891. 1. 391) setzt  $K_2SO_4$  mit Calciumacetat um, filtr., dampft die Lsg. von Kaliumacetat ein und unterwirft den Rückstand der trockenen Dest. Ausser  $K_2CO_3$  entsteht als Nebenprodukt Aceton.

Da Kalilauge leicht  $CO_2$  unter Bildung von  $K_2CO_3$  aufnimmt, so sind die bei KOH angegebenen technischen Darstellungsmethoden zugleich im wesentlichen Darstellungsmethoden für  $K_2CO_3$ .

$Na_2CO_3$  setzt sich mit  $K_2SO_4$  bei niederer T. (unterhalb  $-2^\circ$ )



um (bei höherer T. findet die umgekehrte Reaktion statt). Die stark abgekühlte Lsg. beider Salze scheidet  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ab, während  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Lsg. bleibt. Um das Niederfallen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (das bei niedriger T. schwer lösl. ist) zu verhindern, leitet man  $\text{CO}_2$  in die Lsg. zur Bildung von  $\text{NaHCO}_3$  (das bei niedriger T. löslicher als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), oder verwendet von Anfang an  $\text{NaHCO}_3$ . Ueber 70% des  $\text{NaHCO}_3$  setzen sich mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  um. Aus  $\text{KHCO}_3$  wird nach bekannter Weise  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten (Dupré, Patentbl. 10. 263; B. 22. 305c; Ch. C. 1889. 1, 832).

Das Solvay-Verfahren hat sich wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse von  $\text{KHCO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Darstellung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nicht als geeignet erwiesen. Dagegen gibt KCl bei Digestion mit einer Lsg. von Trimethylaminhydrokarbonat  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}, \text{HCO}_3$ , oder die Mischung von KCl und Trimethylamin beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  eine Fällung von  $\text{KHCO}_3$ , während HCl-Trimethylamin gelöst bleibt, aus dem leicht Trimethylamin regeneriert werden kann (mit Kalkmilch). Es soll ein sehr reiches Produkt erhalten werden (mit 97 bis 99%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (D. 234. 304; B. 12. 1220). Vergl. Grüneberg, Fortschritte der Pottascheindustrie (D. Ind.-Ztg. 1875. 465).

Die Darstellung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aus den Kaliumsilikaten in den häufigeren Mineralien (Feldspath) ist vorläufig noch ohne Bedeutung. Vorschläge machten E. Meyer (D. 143. 274; J. 1857. 623); Ward (D. 150. 317; W. J. 1858. 150) u. A. Das Wesentliche bei diesem Verfahren ist: Glühen des fein geschlammten Feldspaths mit Kalk, Extraktion des Alkalis durch mehrstündiges Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (unter 7 bis 8 Atmosphären Druck) und Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die geklärte Flüss.; es scheidet sich beim Eindampfen bis zu einer bestimmten Konzentration in der Kälte zuerst  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aus der Mutterlauge  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aus (siehe auch Hack, W. J. 1859. 176). Ward (l. c.) schliesst den gepulverten Feldspath durch Glühen mit Kalk und Flussspath auf (bis das Gemenge zusammenfrittet), laugt mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  aus, leitet  $\text{CO}_2$  ein (wodurch  $\text{SiO}_2$  ausfällt) und verdampft zur Kryst. (siehe auch A. W. Hofmann, Monit. scient. 1864. 102; W. J. 1864. 198; Dullo, Deutsche Industrieztg. 1865. 65; W. J. 1865. 291). Ueber Darstellung mittelst Elektrolyse siehe  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Um ein möglichst reines Präparat zu erhalten, kann man nach Mayer, auch Gmelin und Mohr das Salz aus einer sehr konz., von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  befreiten Lauge in  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Kryst. anschliessen lassen; KCl und Kaliumsilikat bleiben in der Mutterlauge gelöst. Empfehlenswerther ist jedenfalls die oben angegebene Methode der Reinigung durch Ueberführung in das Bikarbonat.

Eigenschaften: Das nach den genannten Darstellungsweisen gewonnene  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist nach sorgfältigem Trocknen wasserfrei; eine weisse, feste Masse vom SG. 2,264 (Karsten), 2,267 (Filhol), 2,29 (Mittel) (Clarke, Const. of nat.; Schröder, B. 1878. 2017); 2,3 bei 0°, 2,2 beim S. (Quincke, P. A. 135. 642; J. 1868. 20), 2,0 (Braun). Geschmack alkalisch, aber wenig ätzend; Reaktion stark alkalisch. S. 1200° (Quincke), 1150° (Braun, P. A. 154. 190), ca. 838° oder 834° (Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273), 1045° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443), Erstarrungspunkt 832°. Bei Gelbglut entweicht etwas  $\text{CO}_2$  (Scheerer, A. 116. 149; J. 1860. 116). Verdampft

in der Weissglühhitze; die Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme ist, die von  $\text{NaCl} = 1$  gesetzt,  $= 0,31$  (Bunsen, A. 138. 263; J. 1866. 770). Zerfliesst sehr leicht zu einer öligen Flüss., Weinsteinöl, Oleum tartari per deliquium (Brandes, Schw. 51. 423). Beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  wird Wärme entwickelt, auch beim Verdünnen einer bei  $24^\circ$  ges. Lsg. (de Coppet, Favre). Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  nach Mulder (Scheik Verh. 1864. 96) bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90°
89,4	109	112	114	117	121	127	133	140	147
100	110	120	130	135°					
156	167	181	196	205,1	Siehe auch Poggiale, A. ch. [3] 8. 468.				

Die Löslichkeitskurve ist bei etwa  $14^\circ$  gegen die Richtung der Abscissenachse (t-Achse) konkav, von da ab konvex gekrümmt. SG. der Lsgn. bei  $15^\circ$  nach Gerlach (Fr. 8. 279):

Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.
1	1,00914	14	1,13199	27	1,26787	40	1,41870
2	1,01829	15	1,14179	28	1,27893	41	1,43104
3	1,02743	16	1,15200	29	1,28999	42	1,44338
4	1,03658	17	1,16222	30	1,30105	43	1,44573
5	1,04572	18	1,17243	31	1,31261	44	1,46807
6	1,05513	19	1,18265	32	1,32417	45	1,48041
7	1,06454	20	1,19286	33	1,33573	46	1,49314
8	1,07396	21	1,20344	34	1,34729	47	1,50588
9	1,08337	22	1,21402	35	1,35885	48	1,51861
10	1,09278	23	1,22459	36	1,37082	49	1,53135
11	1,10258	24	1,23517	37	1,38279	50	1,54408
12	1,11238	25	1,24575	38	1,39476	51	1,55728
13	1,12219	26	1,25681	39	1,40673	52	1,57048

Vergl. auch Tunnermann, N. Tr. 18. 2, 20; Gmelin-Kraut, 5. Aufl. 2. 20). Ueber Ausdehnungskoeffizienten der Lsg. zwischen  $10$  und  $50^\circ$  siehe Gerlach (J. 1859. 47). Sied. der ges. Lsg.  $135^\circ$  (Legrand, Kremers). In absolutem Alk. unlösl. Ueber Löslichkeit in verd. Alk. und  $\text{NH}_3$ -Flüss. siehe Gmelin-Kraut (6. Aufl. I. 2. 507; IV. 603). Gasförmiges  $\text{NH}_3$  bringt in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. eine ähnliche Erscheinung hervor, wie sie André (B. 18. 98c) für  $\text{ZnSO}_4$  beobachtete (Giraud, Bl. 43. 552; B. 18. 427c). In Glycerin lösl. (A. Vogel, N. Rep. Pharm. 16. 557; J. 1867. 191).

Gefrierpunktserniedrigung für  $1 \text{ g } \text{K}_2\text{CO}_3$  in  $100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$   $0,317^\circ$  (Rüdorff, P. A. 114. 63; J. 1861. 56), nach Raoult  $0,303$ , also Mol.-Gefrierpunktserniedrigung  $41,8$  (C. r. 98. 510). Siehe auch Desprez (P. A. 41. 492); Berzelius (J. 18. 43). Die Konzentration ist auf die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung von bedeutendem Einfluss, eine nach den Werthen der Gefrierpunktserniedrigung für steigende Konzentration gezeichnete Kurve lässt einen unstetigen Verlauf mit Maxima und Minima erkennen, welche nach de Coppet (A. ch. [4] 24. 527) auf die Existenz eines Hydrats in der Lsg. deuten. So ist die Gefrierpunktserniedrigung für eine Lsg. mit  $20 \text{ g } \text{K}_2\text{CO}_3$  auf  $100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$ ,



welchem das Molekularverhältniss  $K_2CO_3 + 6H_2O$  entspricht,  $0,161^\circ$ ; für eine Lsg. mit 60 g  $K_2CO_3$  auf 100 g  $H_2O$  dagegen  $0,527^\circ$ .

Aus der Lsg. in  $H_2O$  kryst. mehrere Hydrate:

$2K_2CO_3 + 3H_2O$ , aus der konz. Lsg. bei längerem Stehen (namentlich bei Gegenwart von KOH) in glänzenden, grossen Krystallen des monoklinen Systems (Städeler, A. 133. 371; J. 1865. 164; Rammelsberg, Neueste Forschg. 1857. 74; Marignac, A. Min. [5] 12. 54; Kennigott, A. 133. 372). An der Luft zerfliesslich (Pohl), nach Städeler nur in sehr feuchter. In  $H_2O$  unter Erwärmung gelöst (Pohl, A. W. 41. 630; J. 1860. 115). Bei  $100^\circ$  verliert es  $H_2O$  und hinterlässt das zweite Hydrat:

$K_2CO_3 + H_2O$  als verwitterte Masse, die bei 130 bis  $135^\circ$  allmählich alles  $H_2O$  verliert (Pohl, l. c.). In Alk. unlös.

$K_2CO_3 + 2H_2O$  wird aus einer bei  $120^\circ$  siedenden Lsg. in tafelförmigen Kryst. erhalten, deren SG. 2,043 (Gerlach, Chem. Ind. 9. 241; Ch. C. 1886. 786). Vergl. auch Mulder (l. c.).

$K_2CO_3 + 3H_2O$  kryst. aus der konz. Lsg. bei einer T. unter  $10^\circ$ . Rhombisch (Mord, Bull. soc. franç. de Minér. 15. 7; Ch. C. 1892. [1] 374).

$K_2CO_3 + 4H_2O$  stellte Gerlach in Kryst. dar, deren SG. 1,997.

Ueber die Existenz von Hydraten in der Lsg. siehe oben (de Coppet, A. ch. [4] 24. 527).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,297$ , Mol.-Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 40,8 (Doumer, C. r. 110. 41). Elektrische Leitungsfähigkeit bei  $1150^\circ = 2150 \cdot 10^{-8}$  (Braun, P. A. 154. 161; B. 7. 958).

Spez. Wärme zwischen 17 und  $47^\circ$  0,206 (Kopp, Suppl. III. 1. 289), zwischen 23 und  $99^\circ$  0,21623 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60. 243). Spez. Wärme von Lsgn. mit 2 Aeq.  $K_2CO_3$  auf:

	10 Aeq.	15 Aeq.	25 Aeq. $H_2O$	} zwischen 21 und $52^\circ$
	0,6248	0,6831	0,7596	
Mol.-Wärme	199	279	447	
	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. $H_2O$	
	0,8509	0,9157	0,9543	
Mol.-Wärme	884	1775	3567	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 291).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +281090 cal.; aus  $K_2, O_2, CO$  +252090 cal., aus  $K_2, O, CO_2$  +184130 cal.; Neutralisationswärme von  $CO_2$  (gelöst) und KOH (gelöst) +20200 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 30, 111, 127), Lösungswärme des  $H_2O$ -freien  $K_2CO_3$  +6490 cal. (J. Thomsen, Therm. Unters. III. 129), +6540 (Berthelot l. c.). Lösungswärme eines Entwässerungsprodukts von  $K_2CO_3 + H_2O$ , von der Zusammensetzung:  $K_2CO_3 + 0,5H_2O = +4280$  cal., des Hydrats  $K_2CO_3 + 1,5H_2O = -380$  cal. (J. Thomsen, Therm. Unters. III. 129), nach Berthelot (A. ch. [5] 4. 30) bei  $17,6^\circ$  -122 cal., bei  $25^\circ = 0$ , bei höherer T. wird Wärme frei (z. B. bei  $32^\circ$  120 cal.). Bei der Aufnahme von 1,5 Mol.  $H_2O$  unter Bildung des betreffenden Hydrats werden 6870 cal. entwickelt. Die Wärmetönung bei der Verdünnung der konz. Lsg. ist negativ und sehr schwach (variirt zwischen

—100 cal. und —700 cal.). Die Verschiedenheit der Wärmetönung beim Lösen von  $K_2CO_3$  und beim Verdünnen der Lsg. weist auf die Existenz eines Hydrates in der konz. Lsg. hin, dessen Bildungswärme bei Entstehung aus dem  $H_2O$ -freien Salz positiv, dessen Lösungswärme dagegen negativ ist. Die oben angegebenen Werthe für die Lösungswärme der Hydrate und die Bildungswärme derselben aus dem  $H_2O$ -freien Salz entsprechen dieser Annahme.

$K_2CO_3$  wird bei Glühhitze ziemlich leicht zerlegt. Wasserdampf führt es in  $KOH$  und  $CO_2$  über (Gay-Lussac und Thénard); beim Ueberleiten von  $H$  findet in der Glühhitze die gleiche Zersetzung statt (Dittmar, Soc. Chem. Ind. VII. 730; B. 22. 361c; Ch. C. 1889. 1, 119). Dagegen wird es durch  $CO$  nicht verändert (Stammer).  $C$  reduziert es, wie bekannt, in der Weissglühhitze zu  $K$ -Metall, mit  $Si$  entstehen  $C$ ,  $CO$  und Kaliumsilikat. Ueber andere Zersetzungen siehe Dragendorff (Ch. C. 1861. 865; J. 1861. 110; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. I. 2. 521, 380; II. 1. 22).

Anwendung. Pottasche wird in der Technik hauptsächlich zur Fabrikation von Glas (Kaliglas), von Schmierseife, Blutlaugensalz, chromsaurem Kali etc. benutzt.

### Kaliumbikarbonat.

$KHCO_3$ ; MG. 98,88; 100 Thle. enthalten 39,08 K, 1,00 H, 11,88 C, 47,94 O.

Ueber ein natürliches Vorkommen siehe Pisani (C. r. 60. 918; J. 1865. 904). Bildet sich durch Einwirkung von  $CO_2$  auf  $K_2CO_3$ . Die Absorption von  $CO_2$  findet in Lsg. unter Wärmeentwicklung, bei Anwesenheit stark absorbirender Mittel (Kohle) auch durch festes  $K_2CO_3$  statt, nach Wöhler (A. 24. 49) eignet sich Weinsteinkohle zur Darstellung sehr gut; siehe Graham-Otto (III. 1884. 202). Auf einfachere Weise erhält man das Salz, wenn man 2 Gewichtstheile  $K_2CO_3$  in wenig  $H_2O$  löst, 1 Gewichtstheil Ammoniumkarbonat (käuflisches) zugebt und gelinde erw.; es entweicht dann  $NH_3$  und nach dem Filtriren und Erkalten kryst.  $KHCO_3$  aus (Cartheuser, Duflos, Br. Arch. 29. 50; Liebig). Nach dieser Methode kann man das Salz auch aus  $KCl$  erhalten (Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf  $KCl$  unter geringem Druck, 0,5 Atmosphäre); man gewinnt aber nur 22% des angewandten  $KCl$  als  $KHCO_3$  (Bauer, B. 7. 273). Da  $KHCO_3$ , wenn es nicht absolut trocken ist, an der Luft  $CO_2$  verliert (einfache Dissociation) und sich in  $K_2CO_3$  zurückverwandelt, so müssen die Kryst. in einer  $CO_2$ -Atmosphäre getrocknet (resp. auch aufbewahrt) werden (Dibbits, J. pr. 118. 417). Gewöhnlich (auch in der Technik) wird es durch Einleiten von  $CO_2$  in die konz. Lsg. von  $K_2CO_3$  dargestellt; es kryst. dann das schwerlösliche  $KHCO_3$  aus; unter den oben genannten Bedingungen kann auch festes  $K_2CO_3$  verwendet werden. Ueber die Apparate für die Darstellung im Kleinen siehe Weitzel (A. 4. 80), Mohr (A. 29. 268), Duflos (N. Br. Arch. 23. 305). Ein sehr reines  $KHCO_3$  wird nach Pesci (G. 5. 422; B. 9. 83) erhalten, indem man



aus Alk. kryst. KOH in 80-gradigem Alk. löst und  $\text{CO}_2$  einleitet;  $\text{KHCO}_3$  fällt aus und ist nach dem Waschen mit Alk. vollkommen rein. Wenn man die Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (konz. anzuwenden) zur Hälfte mit Essigsäure neutralisirt, entsteht das Salz ebenfalls (Sehlmeier, Kastn. 2. 495; Fölix, Br. Arch. 38. 154).

**Eigenschaften:** Grosse wasserhelle Kryst. des monoklinen Systems. SG. 2,158 (Schiff). Geschmack salzig, nur schwach alkalisch, ebenso die Reaktion. Nur in völlig trockenem Zustande luftbeständig, unter einer lufthaltigen Glocke neben KOH verliert es 0,47%  $\text{CO}_2$  (H. Rose). An der Atmosphäre ist die  $\text{CO}_2$ -Abgabe gering, im Strome von H, N oder Luft aber entweichen mit der T.-Zunahme wachsende Mengen  $\text{CO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bleibt zurück (Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86), bei  $190^\circ$  verlieren die Kryst. die Hälfte der Säure (siehe auch Gautier, C. r. 83. 277). Gibt man zu dem Salz Zucker, Gummi, Albuminlsg., so zersetzt es sich, bei gewöhnlicher T. getrocknet, auch bei  $100^\circ$  noch nicht (Urbain, B. 9. 1450). Viel leichter findet die Dissociation in wässriger Lsg. statt, namentlich im Vakuum (neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KOH), auch beim Kochen (nach Berthollet und Berzelius, 3. Aufl. 4. 104) bleibt das zweidrittelgesättigte, anderthalbfach-kohlensäure Kali in zerfliesslichen Kryst. als Rückstand; von Gmelin und Kraut konnte es auf diese Weise niemals erhalten werden (vgl. Lescœur, A. ch. [6] 25. 423; Ch. C. 1893. [1] 455). Unter Druck ist wie beim festen Salz die Dissociation herabgesetzt (H. Rose, P. A. 34. 149).

Löslichkeit nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 468) bei:

0	10	20	30	40	50	60	$70^\circ$
19,61	23,23	26,91	30,57	34,15	37,92	41,35	45,24

nach Dibbits (J. pr. 118. 417) unter Berücksichtigung des  $\text{CO}_2$ -Verlustes durch Dissociation bei:

0	5,5	11,0	16,3	21,5	27,4	$32,2^\circ$
22,45	25,27	28,22	31,14	34,10	37,48	40,35
37,5	41,8	46,3	51,4	54,9	59,0 <sup>o</sup>	
43,64	46,43	49,57	53,25	55,94	59,10	

Einzelne Bestimmungen: bei  $10$  bis  $11,2^\circ$  26,1; SG. der Lsg. 1,1536 (Anton, D. 161. 216; Ch. C. 1861. 630), bei  $15^\circ$  28,6 (Redwood, Graham-Otto III. 1884. 203). In Alk. sehr wlösl. (1 Thl.  $\text{KHCO}_3$  in 1200 Thln.).

**Kaliumsesquikarbonat**  $2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ . H. Rose gibt an, dieses Salz aus einer Lsg. von  $\text{KHCO}_3$  im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in zerfliesslichen Kryst. erhalten zu haben (vergl. die Bemerkung bei  $\text{KHCO}_3$ ). Rammelsberg (B. 16. 273) beobachtete einmal ein Salz  $\text{K}_4\text{C}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , in monoklinen Prismen krystallisirend, die an der Luft weder feucht werden noch verwittern. Flückiger (B. 16. 1143) beschreibt ein Salz  $\text{K}_4\text{C}_3\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + (\text{KHCO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , das in 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  lösl. ist und in der Kälte keinen Niederschlag mit  $\text{MgSO}_4$  gibt.

**Kaliumsulfokarbonat**  $\text{K}_2\text{CS}_3$ . Bildet sich durch direkte Vereinigung von  $\text{K}_2\text{S}$  mit  $\text{CS}_2$  oder (zugleich mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) durch Einwirkung von

$\text{CS}_2$  auf Kalilauge. Zur Darstellung (im Laboratorium) fügt man zu einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}$  in wenig Alk. so lange  $\text{CS}_2$ , als es sich löst, trennt die untere syrupartige Schicht von den beiden oberen, welche  $\text{CS}_2$  und Kaliumpolysulfide, sowie  $\text{CS}_2$  allein enthalten, und dampft sie bei  $30^\circ$  ein. Man kann auch  $\text{K}_2\text{S}$  bei  $30^\circ$  mit überschüssigem  $\text{CS}_2$  bis zur Sättigung digeriren und die Lsg. bei  $30^\circ$  eindampfen. In der Technik ist das Verfahren von Dumas üblich: Eine wässrige Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}$  wird mit  $\text{CS}_2$  auf  $50^\circ$  erw.; die Vereinigung geht dann allmählich, aber vollständig vor sich (siehe auch Vincent, A. ch. [5] 12. 141). Enthielt das Kaliumsulfid Polysulfide (was bei dem technisch dargestellten immer der Fall), so ist die Lsg. von  $\text{K}_2\text{CS}_3$  braun gefärbt. Der Werth einer solchen Lsg. wird bestimmt, indem man  $\text{K}_2\text{CS}_3$  durch alkoholisches KOH in xanthogensaures Kali überführt und dieses mit J-Lsg. titirt (Vincent l. c.); eine andere Auswerthungsmethode beruht auf der leichten Zersetzlichkeit von  $\text{ZnCS}_3$  in  $\text{CS}_2$  und  $\text{ZnS}$ , welches letzteres gewogen wird (Finot und Bertrand, A. ch. [5] 9. 142).

Eigenschaften: Gelbe, sehr zerfliessliche Masse, von pfefferartigem und hepatischem Geschmack, verliert zwischen  $60$  und  $80^\circ$  Krystallwasser und geht in rothbraunes, trockenes  $\text{K}_2\text{CS}_3$  über, das durch Erhitzen bei Luftabschluss zu einem schwarzbraunen Gemenge von  $\text{CS}_2$  und C wird. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. SG. der Lsg. beim Procentgehalt

1.1	3.2	10.7	16.1	22.0	28.5	35	42	48.9	56.4	63.7°
1.097	1.036	1.075	1.116	1.161	1.209	1.262	1.320	1.383	1.453	1.530

(Delachanal, A. ch. [5] 12. 141). In Alk. sehr wenig mit braungelber Farbe lösl. (Berzelius, P. A. 6. 450). Säuren, auch  $\text{CO}_2$  machen die Säure  $\text{H}_2\text{CS}_3$  (Zeise's Oel) frei, die sich sehr schnell in  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Letzteres bildet mit dem Kaliumsulfokarbonat  $\text{KSH}$  und  $\text{CS}_2$ , welche sich unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  wieder vereinigen. Ebenso verhält sich  $\text{H}_2\text{O}$ , die Einwirkung geht indessen langsamer vor sich und wird durch Alkalien aufgehoben.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet 20% des  $\text{CS}_2$  ab (Rommier, C. r. 80. 1386; Ch. C. 1875. 514). An der Luft oxydirt es sich;  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2$  und  $\text{CS}_2$  werden gebildet (Dumas, A. ch. [5] 7. 61).

Bei der Einwirkung von  $\text{CS}_2$  auf Kaliumpolysulfide entstehen unter bedeutender Wärmeentwicklung klare Flüss. und zwar bei Anwendung von  $\text{K}_2\text{S}_3$  und  $\text{K}_2\text{S}_4$  unter Abscheidung von 1 resp. 2 Aequivalenten S. Die Produkte besitzen demnach wahrscheinlich alle die gleiche Zusammensetzung  $\text{CS}_2, \text{K}_2\text{S}_x$ . Die Flüssigkeiten sind in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., durch letztere Eigenschaft von gewöhnlichem Sulfokarbonat unterschieden.  $\text{CS}_2$  nimmt aus der Lsg. keinen S auf (Gélis, C. r. 81. 282; Ch. C. 1875. 595).

### Kaliumcyanid.

#### C y a n k a l i u m.

KCN: MG. 65,01; 100 Thle. enthalten 60,04 K, 39,96 CN.

Bildung. Es entsteht beim heftigen Glühen eines Gemenges von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (oder KOH) und Kohle, während N darüber geleitet wird,



allgemeiner beim Schmelzen N- und C-haltiger Substanz (Kohle aus Horn, Blut, Leder etc., reiner Kohle und  $\text{NH}_3$ ) mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ferner ist es häufiges Produkt der Reaktion zwischen organischen Verbindungen; bemerkenswerth (weil als technische Darstellungsweise vorgeschlagen) ist hier nur die Reduktion von Rhodanammonium ( $\text{CNSNH}_4$ ) durch gewisse Metalle (Pb, Zn) in Gegenwart von KOH (Playfair, Ch. C. 1891. [1] 399). Nach Berthelot (A. ch. [5] 9. 154) entsteht Kaliumcyanid auch bei der Oxydation von Kohle durch Salpeter:  $4\text{C} + \text{KNO}_3 = 3\text{CO} + \text{KCN}$ .

**Darstellung.** Aus rohem Material (Kohle von organischen Stoffen) erzeugtes KCN lässt sich durch einfaches Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  nur schwierig abscheiden, besonders wegen seiner grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$ . Daher stellt man aus jenem Material das leicht rein zu erhaltende gelbe Blutlaugensalz, Ferrocyankalium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , dar (siehe dieses), aus welchem nach verschiedenen Methoden KCN in für die gewöhnlichen Anwendungen ausreichender Reinheit erhalten werden kann. Entwässertes Ferrocyankalium wird (am besten in einer eisernen Flasche) bei Rothglühhitze geschmolzen; es zersetzt sich in KCN,  $\text{FeC}_2$  und N:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 4\text{KCN} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$ . Die Zersetzung ist beendet, sobald eine Probe beim Erkalten nicht zu einer braunen, sondern weissen Masse erstarrt. Einen Theil des gebildeten KCN kann man von dem im Bodensatz befindlichen Kohleneisen abgiessen, den übrigen mit kochendem Alk. von 60% ausziehen.  $\text{H}_2\text{O}$  statt des Alk. anzuwenden, ist nur dann ohne grossen Nachtheil, wenn schnell und bei niederer T. operirt wird, denn die Lsg. von KCN in  $\text{H}_2\text{O}$  löst Fe auf und regenerirt Ferrocyankalium. Der Auszug mit  $\text{H}_2\text{O}$  ist entweder über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum einzudampfen oder das Salz mit Alk. zu fällen (Clark, Lond. med. Gaz., May 1831; Braconnet, J. Ph. Dez. 1831; Chevallier, Journ. d. Chim. médic. Déc. 1830; Geiger, A. 1; Graham-Otto III. 1884. 220). Bei diesem Verfahren geht CN durch den Zerfall in C und N verloren, was vermieden wird, wenn man nach Liebig und Rodgers dem Ferrocyankalium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zufügt. Dieses setzt sich mit  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  in  $2\text{KCN}$  und  $\text{FeCO}_3$  um, durch Zerfall des letzteren entsteht FeO, das bei hoher T. O an KCN unter Bildung von Kaliumcyanat CONK abgibt. Endreaktion:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 5\text{KCN} + \text{KCNO} + \text{Fe} + \text{CO}_2$ . Die Beimengung von Kaliumcyanat wirkt für die meisten Anwendungen nicht nachtheilig. Man erh. nur bis zur schwachen Rothglut und verfährt sonst ebenso wie bei der vorigen Methode (A. 41. 286; Clemm, ebend., 61. 250). Wöhler schlägt vor, ein Gemenge von 8 Thln. entwässertem  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 3 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 1 Thl. C zusammenzuschmelzen, das erhaltene KCN ist dann Cyanat-frei, aber durch C verunreinigt; durch Ausziehen mit 60% Alk lässt es sich rein gewinnen (Graham-Otto, S. 221).

In letzter Zeit ist man bestrebt gewesen, KCN aus reinerem Material auf direktem Wege darzustellen. Vorschläge in dieser Richtung sind gemacht von Ortlieb und Müller (Wagner, Handb. d. chem. Technol. 1886. 128) und Willm (Ch. C. 1884. 748): Trimethylamin  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  (aus Melassenschlempe) wird durch Glühen in  $\text{NH}_4\text{CN}$ , HCN und Kohlenwasserstoffe zerlegt, aus den beiden ersteren HCN durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  frei gemacht und in Kalilauge geleitet. Siepermann (Ch. C. 1887. 291) empfiehlt,  $\text{NH}_3$  über eine glühende Mischung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Kohle-

pulver zu leiten; nach Bulby (Soc. chem. Ind. 11. 744) lassen sich an Stelle von  $\text{NH}_3$  auch die N-haltigen Destillationsprodukte von Kerosinschieferöl, Torftheer oder Knochenöl verwenden. Barr und Macfarlane (Soc. chem. Ind. 12. 602) leiten CO und  $\text{NH}_3$  über ein Gemenge aus KOH und Kohle. Nach Alder (B. 14. 1126; Ch. C. 1881. 479) wird  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder KOH mit Kohle und feinvertheiltem Fe in einer N-Atmosphäre geglüht. Auch ein Gemenge von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaCO}_3$  oder Fe, Cu, Zn zur Entziehung von S kann man verwenden. Lambilly (Ch. C. 1892. [2] 1015) lässt N und möglichst H-armes Leuchtgas auf weissglühendes wasserfreies KOH einwirken. Zur Darstellung von N aus der Luft wird diese durch alkalische Sulfide (besonders BaS) oder über glühendes Cu geleitet und dadurch von O befreit. Die mittelst  $\text{Ca(OH)}_2$  von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  gereinigte Feuerluft aus der Esse verrichtet denselben Dienst. — Das gewonnene unreine KCN lässt sich durch Sublimation reinigen.

Zur Darstellung von reinem KCN lässt Wiggers (A. 29. 65) reine HCN (aus Ferrocyankalium und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) von alkoholischer Kalilsg. (1 Thl. KOH in 3 bis 4 Thln. mindestens 90%igem Alk.) aufnehmen. KCN scheidet sich als Brei ab, der mit Alk. gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und schnell getrocknet werden muss. — Ein Cyanat-freies, aber NaCN-haltiges Präparat stellt Erlenmeyer (B. 7. 1840) dar durch Zusammenschmelzen von entwässertem  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  mit 2 At. Na:  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 + 2\text{Na} = 4\text{KCN} + 2\text{NaCN} + \text{Fe}$ .

Als Verunreinigungen des KCN kommen gewöhnlich vor:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNCO}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ , KSCN.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist in heissem Alk. unlösl. und braust mit Säuren auf. Gleiches Verhalten zeigt  $\text{KNCO}$ . KSCN ist durch die Rothfärbung der Lsg. durch Eisenoxydsalze charakterisirt, letztere zeigen auch die Gegenwart von  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  durch Bildung eines blauen Niederschlages an. Zum Nachweis von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  dienen Barytsalze.  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bleiben bei der Behandlung des Salzes mit Alk. zurück (siehe auch Graham-Otto III. 1884. 223).

Eigenschaften. Durch Schmelzen von  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  erhaltenes KCN ist eine weisse, undurchsichtige, krystallinische Masse. Bei langsamem Erstarren erhält man würfelförmige Kryst., beim Verdunsten der konz. Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Octaëder. SG. 1,52 (Boedeker, Bezieh. zw. Dichte u. Zusammens., 1860; J. 1860. 17). Schmeckt scharf alkalisch, zugleich bittermandelartig, und reagirt alkalisch. Höchst giftig. Starker Alk. löst es nur in sehr geringer Menge; 80 Thle. kochender Alk. von 95% lösen 1 Thl., in 60%igem Alk. ist KCN viel leichter lösl. Starker Alk. fällt es aus der konz. wässrigen Lsg. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KCN in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,495°, Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 32,2 (Raoult, C. r. 98. 510). Wärmetönung bei der Bildung von KCN aus den Elementen (K, C, N) +32500 cal., aus K und CN +65350 cal. (J. Thomsen), +67600 cal. (Berthelot, C. r. 91. 79; Ch. C. 1880. 582). Neutralisationswärme von  $2\text{HCN}$  (gelöst) +  $\text{K}_2\text{O}$  (gelöst) = +3000 cal. (Berthelot). Bei der Reaktion:  $4\text{C} + \text{KNO}_3 = 3\text{CO} + \text{KCN}$  werden 35700 cal. frei (bei 0°) (Berthelot, A. ch. [5] 9. 154). Lösungswärme —3010 cal. (J. Thomsen), —2860 cal. bei 20° (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104).

KCN ist in trockenem Zustande sehr beständig, selbst in Glühhitze wird es bei Abwesenheit von Luft nicht zersetzt (Grundlage



der Darstellungsmethoden), an der Luft geht es bei höherer T. in Kaliumcyanat über. Bei gewöhnlicher T. wirkt trockene  $\text{CO}_2$  nicht ein, darin erh. wird es erst schwarz, dann weiss, während CO entweicht; der Rückstand ist Kaliumcyanat (Eiloart, Ch. C. 1886. 770). An feuchter Luft zerfliesst es, riecht nach HCN und wird durch  $\text{CO}_2$  der Luft völlig in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  übergeführt:  $2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$ . Die wässrige Lsg. riecht ebenfalls nach HCN, verändert sich bei Abschluss der Luft und bei gewöhnlicher T. nur sehr allmählich unter Braunfärbung, beim Erhitzen aber zersetzt sie sich in  $\text{NH}_3$  und Ameisensaures Kali:  $\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_2 + \text{NH}_3$ . Bei Luftzutritt entsteht gleichzeitig HCN (durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$ ) und die Lsg. enthält dann noch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Kaliumcyanat enthaltendes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthält nach dem Erhitzen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Säuren entwickeln aus ihm  $\text{CO}_2$ ). Beim Einleiten von  $\text{CO}_2$ -freier Luft oder H in die Lsg. wird HCN mit fortgeführt, die Zersetzung erreicht aber (in Folge der Bildung von KOH) bald eine Grenze (Nandin und Montholon, B. 9. 1433).  $\text{H}_2\text{S}$  färbt die konz. Lsg. dunkel, bald aber scheiden sich gelbe Nadeln von Chrysean  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2$  ab (Wallach, B. 7. 902). Bei Oxydation der Lsg. mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehen Harnstoff,  $\text{CO}_2$ , salpetrige und Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure und  $\text{NH}_3$ ; in alkalischer Lsg. entsteht viel Nitrit neben wenig Harnstoff, in saurer viel Harnstoff; bei Oxydation in der Kälte vorwiegend Kaliumcyanat (Baudrimont, C. r. 89. 1115; B. 13. 927; Volhard, A. 259. 377; B. 24. 3c). Wird KCN der Elektrolyse unterworfen, so entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und KOH (Schlagdenhaufen, J. 1863. 305). — Findet in der Technik vielfach (z. B. in der Galvanoplastik), zur Gewinnung von Gold, sowie im Laboratorium (in der Analyse) Verwendung.

**Jodcyankalium** KCN, JCN und  $\text{KCN} \cdot 4\text{JCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Aus einer Lsg. von J in KCN-Lsg. kryst. farblose Nadeln von KCN, JCN; der Luft ausgesetzt, gibt die Verbindung JCN ab. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae; die Lsg. in Ae. setzt Kryst. von  $\text{KCN} \cdot 4\text{JCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  ab (Langlois, A. ch. [3] 60. 220; J. pr. 80. 501).

**Kaliumisocyanat**, Gewöhnliches cyansaures Kali KNCN. Bildung und Darstellung: KCN reduziert beim Erhitzen leicht Metalloxyde zu Metallen und geht dabei in KNCN über. 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz werden mit 3 Thln. getrockneter Pottasche zusammengeschmolzen (wodurch KCN entsteht); nachdem etwas abgekühlt, gibt man 15 Thle. Mennige zu und schmilzt abermals. Das flüssige Cyanat wird von dem Bodensatz vom Pb abgegossen (Clemm, A. 66. 382; mit unwesentlichen Abänderungen auch Lea, J. 1861. 789). Chichester (J. 1875. 238) empfiehlt, statt der Mennige Kaliumbichromat (3 Thle. auf 4 Thle. trockenes Blutlaugensalz) anzuwenden. Das geschmolzene Kaliumcyanat wird zur Reinigung mit Alk. (von  $86^\circ$ ) ausgekocht. KNCN entsteht auch beim Erhitzen von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (gemischt mit  $\text{BaCO}_3$  zur Vergrößerung der Oberfläche) bis zur dunklen Rothglut und Ueberleiten von  $\text{NH}_3$ , nach Siepermann (Ch. C. 1887. 291) eine zur Darstellung im Grossen geeignete Methode. Berthelot erhielt es beim Schmelzen von  $\text{KNO}_3$  mit Kohle (A. ch. [5] 9. 154). Eigenschaften: Kryst. in kleinen Blättchen oder Nadeln,

SG. 2,048 (Mendius, J. 1860. 17), 2,056 (Schröder, B. 12. 503.) In  $H_2O$  lösl., in kaltem, wässrigem Alk. unlösl., unlösl. in absolutem Alk. Die wässrige Lsg. zersetzt sich beim Stehen in  $KHCO_3$  und  $NH_3$ :  $KNCO + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$ . Wasserdampf zersetzt es bei hoher T. nach:  $2KNCO + 3H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2NH_3$  (Berthelot, A. ch. [5] 9. 154). Wird  $H_2S$  über das erh. Salz geleitet, so entstehen  $K_2S$ ,  $KSCN$ ,  $(NH_4)_2S$  (Wöhler, Jacquemain, J. 1860. 239). Wärmetönung bei der Bildung aus  $KCN$  und  $O + 72000$  cal. (J. 1871. 79; 1874. 114; C. r. 91; Ch. C. 1880. 582). Lösungswärme  $-5170$  cal. bei  $20^\circ$  (Berthelot, A. ch. [5] 4. 103). Reaktionswärme bei der Oxydation von  $C$  durch  $KNO_3$ :  $3C + KNO_3 = 2CO + KNCO + 78500$  cal. Bei der Zersetzung durch Wasserdampf nach der oben gegebenen Gleichung werden  $9000$  cal. entwickelt.

**Kaliumcyanat**, Wahres Kaliumcyanat  $KOCN$  entsteht aus Paracyan durch Einwirkung von  $KOH$  oder (im Gemenge mit dem vorigen) beim Schmelzen mit  $KCN$  unter Luftzutritt, ferner beim Einleiten von Cyanchlorid  $CNCl$  in Kalilauge. Kryst. aus Alk. in langen, dünnen Nadeln (unterscheidet sich dadurch von Kaliumisocyanat). Es stimmt in fast allen Reaktionen mit dem vorigen Salz überein; charakteristisch ist nur der weisse, lichtbeständige Niederschlag, den es mit  $Ag$ -Lsgn. gibt (Zusammensetzung  $C_2N_3Ag$ ) (Bannow, B. 4. 253).

**Kaliumsulfocyanat**, Rhodankalium  $KSCN$ . Bildung und Darstellung:  $KCN$  und  $K_4Fe(CN)_6$  nehmen  $S$  auf unter Bildung von  $KSCN$ . Bei anhaltendem Kochen der Lsg. von  $K_4Fe(CN)_6$  mit  $K_2S$  (oder Pottasche und  $S$ ) entsteht ein Niederschlag von  $FeS$ ,  $KSCN$  befindet sich in der Lsg. (Löwe, J. 1853. 407). 17 Thle.  $K_2CO_3$  werden mit 3 Thln.  $S$  geschmolzen und dazu 46 Thle. entwässertes  $K_4Fe(CN)_6$  gegeben; beim Erhitzen zur Rothglut entsteht neben  $KSCN$  etwas  $K_2S_2O_3$ , das bei stärkerem Erhitzen zerstört wird. Der wässrige Auszug der Schmelze wird mit  $H_2SO_4$  neutralisirt, eingedampft und durch Alk. von  $K_2SO_4$  getrennt (Henneberg, A. 73. 229; Liebig, A. 50. 345; 51. 288). Nach Babcock (Z. 1866. 666) kann man es durch Zusammenschmelzen von 2 Thln.  $KCN$  mit 1 Thl.  $S$  erhalten. Joannis (A. ch. [5] 26. 534) stellt es aus  $K_2S_8$  und  $KCN$  dar:  $K_2S_8 + 2KCN = 2KCNS + K_2S$ ; die Reaktion geht bei gewöhnlicher T., aber langsam vor sich. — Eigenschaften: Kryst. in Säulen oder Nadeln vom SG. 1,886 bis 1,906 (Bödeker, J. 1860. 17). S.  $161,2^\circ$  (Pohl, J. 1851. 59). Löslichkeit bei  $0^\circ$  177,2, bei  $20^\circ$  217,0 (Rüdorff, B. 2. 68; P. A. 136. 276). 100 Thle.  $H_2O$  von  $10,8^\circ$ , mit 150 Thln.  $KSCN$  gemischt, erniedrigen die T. um  $34,5^\circ$  (Rüdorff l. c.). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $KSCN$  in 100g  $H_2O$  0,342, Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 33,2 (Raoult, C. r. 98. 510). Färbt sich beim Schmelzen braungrün, zuletzt indigoblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weiss (Nöllner, J. 1856. 443; A. 108. 20). Kaliumpermanganat oxydirt es in alkalischer Lsg. zu Kaliumisocyanat und  $K_2SO_4$ , in saurer entsteht nur  $KCN$  (Péan, J. 1858. 585).  $HNO_3$ , besser noch salpetrige Säure ertheilen der konz. Lsg. blutrothe Färbung, die aber beim Erwärmen oder Verdünnen mit  $H_2O$  wieder verschwindet (Besnon, J. 1852. 439; Davy, J. 1865. 294). Ueber die Zersetzungsprodukte bei der Elektrolyse siehe Bunge



(B. 3. 297). Wärmetönung bei der Bildung aus  $K_2S_3 + 2KCN$  15400 cal., aus den Elementen +137900 cal. (Joannis l. c.).

**Kaliumisosulfocyanat**, Isoschwefelecyankalium  $KCSN + \frac{1}{2}H_2O$ . Wurde von Fleischer (B. 4. 190) durch Behandlung von Persulfocyansäure (Nebenprodukt bei der Gewinnung von  $CO_2S$ ) mit alkoholischer Kalilsg. dargestellt. Weisse, körnige Masse, beim Stehen der Lsg. über  $H_2SO_4$  als harte Kryst. abgeschieden. Säuren zersetzen das Salz unter Abscheidung eines gelben Körpers. Die wässerige oder alkoholische Lsg. geht beim Eindampfen theilweise, das trockene Salz beim Schmelzen vollständig in Rhodankalium über. Jodäthyl erzeugt nach längerer Einwirkung Senföl.

## Kalium und Silicium.

**Siliciumkalium**. K und Si vereinigen sich in der Hitze zu einer dunkelgraubraunen Masse, die in  $H_2O$  unter Entwicklung von H vollständig lösl. Beim Glühen dieser Substanz, sowie bei Zersetzung von  $K_2SiF_6$  durch K wird ein K-ärmeres Siliciumkalium erhalten, das mit  $H_2O$  Si abscheidet. Kaliumdampf über glühendes  $SiO_2$  geleitet, ergibt Kaliumsilikat und Siliciumkalium, das in  $H_2O$  völlig lösl. (Berzelius). Kryst. Si nimmt K-Dampf beim Glühen nicht auf (Winkler, J. pr. 91. 197). Deville bezweifelt die Existenz von Verbindungen zwischen K und Si.

**Kaliumsilikate**. Kieselsäure verbindet sich mit KOH beim Schmelzen (Yorke, Phil. Mag. [4] 14. 476), frisch gefällte Kieselsäure oder Kieselguhr gelöst schon in der Kälte (dann unter Wärmeentwicklung) oder beim Erwärmen (Fuchs, Schw. 24. 378; 67. 418). Kieselsäure treibt in der Glühhitze  $CO_2$  aus  $K_2CO_3$  aus. Die Menge des entweichenden  $CO_2$  hängt von der Schmelz-T., der Versuchsdauer und dem Mengenverhältniss von  $SiO_2$  und  $K_2CO_3$  ab.

Es werden ausgetrieben:

Bei Rothglut und Anwendung von	$\frac{2}{3}$	1	2	4	6	33 $\frac{1}{3}$ Mol. $K_2CO_3$ auf 1 Mol. $SiO_2$
	0,61	0,76	0,81	0,89	0,94	1,14 Mol. $CO_2$
bei Gelbglut		0,83	0,99	1,04	1,07	1,29 „ „

wenn bis zu konstantem Gewicht erh. wird. Nach dieser Methode können mit steigender Schmelz-T. der Reihe nach die Silikate  $K_2SiO_3$ ,  $K_4Si_3O_8 (= 2K_2O, 3SiO_2)$  und  $K_6Si_5O_{16} (4K_2O, 3SiO_2)$  erhalten werden (Scheerer, A. 116. 149; J. 1860. 142). Das beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle  $SiO_2$  und  $K_2CO_3$  gewonnene Produkt ist ein wasserhelles Glas, das an der Luft zerfliesst und dessen Lsg. in  $H_2O$  Kieselweichigkeit genannt wird. Bei Vermehrung des  $SiO_2$ -Gehaltes erhält man Gläser, die sich nicht entglasen lassen und deren S. mit dem Kieselsäuregehalt steigt. Durch Zusammenschmelzen von 100 Thln.  $K_2CO_3$ , 150 Thln. Sand und 10 Thln. Kohle (welche die Zerlegung von  $K_2CO_3$  befördert) wird eine harte, blasige, grauschwarze Glasmasse

erhalten, deren Pulver sich nach längerem Kochen in der fünffachen Menge  $H_2O$  fast ganz löst. Der beim Abdampfen bleibende Rückstand ist das Kaliwasserglas, eine wasserhelle, schwer schmelzbare Masse, die aus der Luft reichlich  $H_2O$  anzieht (Fuchs, Kastn. 5. 385). 1 Thl.  $K_2CO_3$  und 4 Thle. Sand (1:9,2 Mol.) geben eine nur sehr allmählich klar und knotenfrei schmelzende Glasmasse. Das Glas bleibt beim raschen Abkühlen durchsichtig und luftbeständig; beim langsamen Abkühlen wird es entglast, zugleich hygroskopisch und zieht  $CO_2$  an.

Kieselsäure als Hydrat (durch Fällung bereitet) löst sich langsam in kalter, schnell in kochender Kalilauge; beim Schütteln von Kieselsäure mit Kalilauge aber entstehen lösliche und unlösliche Silikate (letztere zum geringeren Theil) (van Bemmelen, B. 11. 2231; J. pr. [2] 23. 383).

Aus der Lsg. von Kieselsäure in Kalilauge oder den Lsgn. der Gläser sind Niederschläge von konstanter Zusammensetzung (Verbindungen?) erhalten worden. Aus reinem Material stellte Ordway (Am. [2] 33. 34) das lösl. Silikat  $2K_2O, 9SiO_2$  dar. Die Lsg. von gefällter Kieselsäure in kochender Kalilauge lässt nach dem Zumischen von Alk. zwei Schichten erkennen, deren untere  $K_2Si_2O_5$  enthält. In einer ebenso bereiteten und eingedampften Lsg. fand v. Ammon das Salz  $K_2Si_4O_9$ ; dieselbe Zusammensetzung zeigt auch der aus Wasserglaslsg. mit Alk. gefällte Niederschlag; er geht beim Auswaschen in  $K_2Si_8O_{17}(K_2O, 8SiO_2)$  über. Die Lsg. zieht energisch  $CO_2$  an und gibt beim Eintrocknen einen durchsichtigen, spröden, luftbeständigen Rückstand (gut getrocknet von der Zusammensetzung:  $26 K_2O, 62 SiO_2, 12 H_2O$ ).  $K_2Si_8O_{17}$ , andauernd mit  $H_2O$  gekocht, wurde in ein gelöst bleibendes Silikat,  $K_2Si_4O_9$  und ein Produkt mit 18 Mol.  $SiO_2$  auf 1 Mol.  $H_2O$ , das sich als Niederschlag abscheidet, umgesetzt (Forchhammer). Wird eine mässig verd. Lsg. von Kaliwasserglas (mit 1 Mol.  $K_2O$  auf 2,73 Mol.  $SiO_2$ ) der Dialyse unterworfen, so diffundirt vorzugsweise  $K_2O$ , so dass die Lsg. auf dem Dialysator immer reicher an  $SiO_2$  wird (Ébell, D. 228. 163; W. J. 1878. 589).  $K_2O, 24SiO_2$  setzt sich als gallertiger Niederschlag aus der Lsg. von  $SiO_2$  in kochender  $K_2CO_3$ -Lsg. ab (Forchhammer, siehe Gmelin-Kraut II. 1. 778).

Wasserglas wird vielfach verwendet: Als Bindemittel, zu feuer-sicheren Imprägnirungen, als Zusatz zu hydraulischem Mörtel (es verbindet sich direkt mit  $CaCO_3$ ), zur Herstellung künstlicher Steine etc., wird jetzt gewöhnlich durch Natronwasserglas ersetzt.

**Kaliumsiliciumfluorid**, Kieselfluorkalium  $K_2SiF_6$ . Bildung und Darstellung: Durch Vereinigung von  $SiF_4$  mit  $KF$  (Truchot, Ch. C. 1884. 549), beim Einleiten von  $SiF_4$  in  $KOH$  nach der Reaktion:  $3 SiF_4 + 4 KOH = 2 K_2SiF_6 + H_2SiO_4$  (Truchot l. c.). Durch Neutralisation von  $H_2SiF_6$  mit  $KOH$  (Scheele). Die lösl. Salze der  $H_2SiF_6$  (z. B.  $Na_2SiF_6$ ) setzen sich mit K-Salzen um,  $K_2SiF_6$  scheidet sich langsam ab als durchscheinende, farbenspielende Gallerte, die zu einem zarten, weissen Pulver eintrocknet. Beim Abdampfen der  $H_2O$ -Lsg. kryst. es (Berzelius, Stolba, J. pr. 102. 2; 103. 396; J. 1868. 194). Vermischt man Wasserglaslsg. mit  $HCl$  und mit Fluorborkalium, so scheidet sich beim Erwärmen ebenfalls  $K_2SiF_6$  aus (Stolba, Ch. C. 1872. 397; J. 1872. 211). — Eigenschaften: Sehr kleine, rhomboëdrische oder sechsseitig prismatische,



H<sub>2</sub>O-freie Krystalle (Berzelius), nach Marignac (A. Min. [5] 12. 19; J. 1857. 129) reguläre Oktaëder; meist in drei- oder sechsseitigen Blättchen auftretend. SG. 2,665 bei 17,5° (Stolba). Schmilzt bei beginnender Glühhitze; bei stärkerer entwickelt sich SiF<sub>4</sub>; der Rückstand besteht aus KFl (wenn H<sub>2</sub>O und zersetzende Flammengase ferngehalten wurden) (Berzelius, Ullik, A. W. [2] 52. 115; J. 1865. 286). Ueber das Verhalten vor dem Löthrohr. auch gegen Metalloxyde siehe Stolba (Ch. C. 1870. 739; J. 1870. 301); Rothe (Hofmann's Ber. üb. d. Entw. d. ch. Ind. 1. 318); Gmelin-Kraut (II. 1. 782). In 833,1 Thln. H<sub>2</sub>O von 17,5° lösl., in 104,8 Thln. bei Siedehitze; in K-Salzlsg. weit schwieriger, dagegen leichter in NH<sub>4</sub>Cl- und HCl-Lsg. (Stolba). Aus der Lsg. in H<sub>2</sub>O durch ein gleiches Volumen Alk. vollständig fällbar (H. Rose, P. A. 80. 403; J. 1850. 596). Mit K. erh., zerfällt es in KFl und Si; Fe bildet in der Weissglut Siliciumeisen (Berzelius). Bei der Elektrolyse scheidet das schmelzende Salz amorphes Silicium ab (Ullik l. c.). Mit CaCO<sub>3</sub> entwickelt es (in Lsg.) beim Kochen CO<sub>2</sub>:  $2\text{KFl}, \text{SiFl}_4 + 2\text{CaCO}_3 = 2\text{KFl} + 2\text{CaFl}_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ ; im Ueberschuss angewendet, erzeugt CaCO<sub>3</sub> auch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Stolba, J. pr. 102. 2; 103. 396; J. 1868. 194). Andere Reaktionen und Zersetzungen siehe bei Kieselfluorwasserstoffsäure.

Wärmetönung bei der Bildung aus SiFl<sub>4</sub> (Gas) + 2KFl (gelöst) = K<sub>2</sub>SiFl<sub>6</sub> (unlös.) + 22800 cal. Neutralisationswärme von H<sub>2</sub>SiFl<sub>4</sub> (gelöst) und 2KOH (gelöst) + 22000 cal. Umsetzungswärme bei der Reaktion:  $3\text{SiFl}_4 + 4\text{KOH} (\text{gelöst}) = 2\text{K}_2\text{SiFl}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4 (\text{unlös.}) + 82940 \text{ cal.}$  (Truchot, Ch. C. 1884. 549).

Kieselfluorkalium wird zur Darstellung von Si benutzt.

**Siliciumfluorsilikat**, Siliciumoxyfluorkalium (?). Schmelzendes Kieselfluorkalium löst leicht die Hälfte oder das Ganze seines Gewichts SiO<sub>2</sub>, ohne Gas zu entwickeln. Das Produkt ist eine emailartige, bald zerfliessende Masse, die sich in H<sub>2</sub>O unter Abscheidung von SiO<sub>2</sub> löst (Berzelius). Vielleicht zwei Verbindungen: K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiFl<sub>2</sub> = SiFl<sub>2</sub>(OK)<sub>2</sub> und KO<sub>2</sub>SiFl = SiO(OK)Fl. K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schmilzt leicht mit KFl zusammen (Schiff und Bechi, Suppl. 4. 33).

Balmain (Phil. Mag. 7. 21. 276; J. pr. 27. 422) erhielt beim Glühen von SiO<sub>2</sub> mit KCN ein poröses Glas, das mit Kalikalk viel NH<sub>3</sub> entwickelte; vielleicht enthielt es eine Verbindung von N mit Si und K.

## Kalium und Zinn.

**Zinnkalium.** Die beiden Metalle vereinigen sich zu einer spröden, leicht schmelzbaren Legirung, die sich an der Luft schnell oxydirt, mit H<sub>2</sub>O und mit Säuren aufbraust. Bei Anwendung eines Ueberschusses von K ist das Produkt oft selbstentzündlich (Gay-Lussac und Thénard). Sn-haltiges K erhielt Serullas bei Darstellung von K unter Zusatz von granulirtem Zinn (A. ch. 21. 200; Gmelin-Kraut III. 1. 1875. 141).

**Zinnoxidkali.** Die Lsg. von Sn(OH)<sub>2</sub> in Kalilauge enthält viel-

leicht eine Verbindung von  $\text{SnO}$  mit  $\text{K}_2\text{O}$ ; beim Erwärmen zersetzt sie sich in kryst.  $\text{Sn}$  und Kaliumstannat (Proust, Klaproth, Frémy).

**Kaliumstannat**  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ . Bildung und Darstellung:  $\text{SnO}_2$  und seine Hydrate vereinigen sich mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beim Schmelzen. Marignac (A. Min. [5] 15, 278; J. 1859. 199) schmilzt 8 Thle.  $\text{KOH}$  im Silbertiegel, trägt 3 Thle.  $\text{SnO}_2$  (aus  $\text{Sn}$  und  $\text{HNO}_3$  dargestellt) ein und erh. bis zum Kochen, löst dann die erkaltete Masse in  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft ein, bis beim Abkühlen Krystallisation eintritt. Ordway (Am. [2] 40. 173; J. 1865. 240) glüht  $\text{Sn}$  mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$  und fällt die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit Alk.  $\text{SnO}_2$  und Metazinnsäure lösen sich in heisser Kalilauge (Frémy, A. ch. [3] 12. 484) unter Bildung dieses Salzes. — Eigenschaften: Farblose (nach Marignac milchweisse) glänzende, monokline Säulen, oder Rhomboëder (Marignac, A. Min. [5] 15. 277) mit 3 Mol. Krystallwasser von ätzend alkalischem Geschmack, nicht hygroskopisch, zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an. In kaltem und heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Moberg, Dissert. Helsingfors 1838; Berzelius J. 22. 142). SG. 3,197 (Ordway). In Alk. unlösl., sehr wlösl. in Kalilauge. Fast alle lösl. Salze fallen die Lsg. (Frémy), ebenso  $\text{CO}_2$ , wobei Zinnsäurehydrat abgeschieden wird.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fällt  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  nicht (Ditte, A. ch. [6] 30. 282; Ch. C. 1893. [2] 965). Verd. Säuren sättigen drei Viertel des Kali ohne Fällung, aber ein Zusatz von Alk. scheidet dann metazinnsaures Kali ab (Ordway).  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$  fallen  $\text{Sn}$  (Fischer, P. A. 9. 263; Böttger, A. 39. 171).

Saure Kaliumstannate stellten Berzelius, Weber (P. A. 122. 364; J. 1864. 342) und Ordway dar, ersterer durch Lösen von frischgefälltem,  $\text{KOH}$ -haltigem Zinnoxidhydrat als milchige Flüss.; Weber beim Sättigen von Kaliumstannat mit  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ordway durch Füllen einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  in verd. Säure mit Alk. Amorphe, durchsichtige Massen, die auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$  5 bis 17 Mol.  $\text{SnO}_2$  enthalten.

**Kaliummetastannate.** Frémy erhielt durch Sättigen von Metazinnsäure mit  $\text{KOH}$  die folgenden Salze:

$\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Füllen der konz. Lsg. von Metazinnsäurehydrat in Kalilauge mit Alk. Gummiartig und zerfliesslich (A. ch. [3] 12. 474).

$\text{K}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus der Lsg. von Zinnsäurehydrat in Kalilauge durch Zusatz von festem  $\text{KOH}$  als weisser, körniger Niederschlag entstehend. Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt; mit konz. Kalilauge geht es in Kaliumstannat über (A. ch. [3] 23. 396; J. 1847-48. 438).

$\text{K}_2\text{Sn}_6\text{O}_{13} + 5\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der verd. Lsg. von  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Alk. als gallertartige, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Masse. Die Lsg. reagirt stark alkalisch (A. ch. [3] 12. 475). Ein Salz von annähernd derselben Zusammensetzung erhielt Weber (P. A. 122. 364; J. 1864. 243) durch Auflösen von Metazinnsäure in Kalilauge.

$\text{K}_2\text{Sn}_7\text{O}_{15} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. von Metazinnsäure in  $\text{HCl}$ , mit  $\text{KOH}$  neutralisirt, oder der durch  $\text{NH}_3$  gefällten Säure in  $\text{KOH}$  gibt mit Alk. einen Niederschlag dieser Zusammensetzung. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. gerinnt nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte (H. Rose, P. A. 75. 14; J. 1847-48. 441).



**$K_2Sn_{10}O_{31}$  (?)**. Metazinnsäurehydrat löst sich beim Kochen mit sehr verd. Kalilauge zu einer opalisirenden Flüss., die gallertartig wird und zu einer dunkelgelben, in  $H_2O$  lösl. Masse eintrocknet. Beim Glühen zerfällt sie in unlösl.  $SnO_2$  und eine in  $H_2O$  lösl. Verbindung des  $K_2O$  mit  $SnO_2$  (Berzelius, H. Rose).

**Kaliumstannokarbonat**  $K_2CO_3 \cdot 2SnCO_3 + 2H_2O$ .  $Sn(OH)_2$  löst sich in Siedehitze in  $KHCO_3$ -Lsg. und es krystallisiren weisse, asbestartige Nadeln von obiger Zusammensetzung aus (Deville, A. ch. [3] 35. 456; J. 1852. 334).

**Kaliumsulfostannat**  $K_2SnS_3$ . Zinnsulfid ( $SnS_2$ ) und Zinnsulfür ( $SnS$ ) lösen sich in  $K_2S$  (auch in KSH unter Entwicklung von  $H_2S$ ); bei Anwendung von  $SnS$  fällt Sn als graue, schwammige Masse nieder (Ditte, C. r. 94. 1419; Ch. C. 1882. 454). Bei Einwirkung von Kalilauge auf beide Sulfide entsteht eine Lsg. dieses Salzes und von Kaliumstannat. Die Lsg. von  $K_2SnS_3$  ist von blassgelber Farbe, nimmt aus überschüssigem gewässertem  $SnS_2$  noch S auf, wobei Sn und Zinnesquisulfid  $Sn_2S_3$  ausfallen und ein Kaliumpolysulfid in Lsg. bleibt. Säuren fällen unter  $H_2S$ -Entwicklung ein Hydrat von  $SnS_2$ ; Alk. scheidet ein gelbes oder dunkelbraunes, schweres Oel ab, ein Hydrat mit 9 bis 10 Mol.  $H_2O$ , das unterhalb  $100^\circ$  das  $H_2O$  verliert und einen völlig lösl. Rückstand gibt (Kühn, A. 84. 110; J. 1852. 390). Ein kryst. Hydrat,  $K_2SnS_3 + 3H_2O$  erhielt Ditte (C. r. 95. 641), indem er eine konz. Lsg. von  $K_2S$  mit der entsprechenden Menge S und Sn kochte. Die gelbe Lsg. setzte beim Erkalten durchsichtige, zum Theil schwach gelb gefärbte Prismen ab. In  $H_2O$  sehr llösl., wird durch einen Ueberschuss von  $H_2O$  unter Abscheidung von  $SnS_2$  zersetzt.

**Chlorkaliumzinnoxidkalkali** (?). Die mit KOH übersättigte Lsg. von  $SnCl_2$  scheidet beim Eindampfen im Vakuum Krystalle ab (Berzelius).

**Kaliumzinnschloride**.  $2KCl, SnCl_2 + H_2O$  kryst. aus der Mischung der Lsgn. beider Salze in rhombischen Säulen (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. 1855. 211; Marignac, A. Min. [5] 12. 17). Löst sich in  $H_2O$  unter theilweiser Zersetzung, schmilzt beim Erhitzen und verliert  $H_2O$  und HCl (Rammelsberg, P. A. 94. 507).

$2KCl, SnCl_4$  kryst. aus der Lsg. von KCl in wässrigem  $SnCl_4$  (bereitet durch Lösen von Sn in Salpetersalzsäure oder durch Schmelzen von Metazinnsäure mit KOH und Lösen in HCl) (Jacquelain, A. ch. 66. 130; Wittstein, Repert. 64. 7; Bolley, A. 39. 100). Reguläre Oktaëder, Rhomboëder nach Jacquelain. SG. 2,70 (Jörgensen). Luftbeständig, verknistert beim Erhitzen und entwickelt  $SnCl_4$ -Dämpfe. Aus der Lsg. kryst. unterhalb  $25^\circ$  das Hydrat  $2KCl, SnCl_4 + H_2O$  (Mord, Bl. soc. franç. de Minér. 13. 339; Ch. C. 1891. 1. 492). Wärmetönung bei der Bildung aus  $SnCl_4$  (kryst.) +  $2KCl$  (kryst.) =  $2KCl, SnCl_4$  (kryst.) + 24160 cal., aus  $SnCl_4$  (gelöst) +  $2KCl$  (gelöst) =  $2KCl, SnCl_4$  (gelöst) — 250 cal. Lösungswärme — 3380 cal.

**Kaliumzinnsbromid**  $2KBr, SnBr_4$ . Aus der Lsg. der Komponenten in regulären Oktaëdern und Würfeln vom SG. 3,783 (Topsoë, Tidensk. f. Chem. og Phys. 1869. 8. 326).

**Kaliumzinnsjodid**  $2KJ, 2SnJ_2 + 3H_2O$ . Darstellung wie beim vorigen (Boullay), eine Modifikation siehe Personne (C. r. 54. 219; J. 1862. 172).  $H_2O$  zersetzt das Doppelsalz;  $SnJ_2$  bleibt zurück, löst

sich aber in einem Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls. Aus heissem Alk. kryst. es; es bleibt nur ein unbedeutender Rückstand von  $\text{SnJ}_2$ . Personne erhielt auch das Hydrat:  $2\text{KJ}, 2\text{SnJ}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , das bei 140 bis  $150^\circ$  KJ abgibt.

**Kaliumzinnfluorid**  $2\text{KFl}, \text{SnFl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird die Lsg. von Kaliumstannat mit  $\text{HFl}$  neutralisirt, so schießen nach dem Eindampfen und Abkühlen entweder dünne weisse Blättchen, oder harte, glänzende, rhombische Oktaëder an. Die erste Form geht beim Erwärmen in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht in die zweite, viel beständigere über; aus der alkoholischen Lsg. der zweiten kryst. indessen die erste. Diese löst sich in 25 bis 16 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$ , in 2,3 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; die zweite in 27 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$  und in 3 Thln. beim Sieden. Bei wenig über  $100^\circ$  entweicht alles  $\text{H}_2\text{O}$ . Schmilzt erst bei lebhafter Rothglühhitze unter Verlust von  $\text{HFl}$  (Marignac, A. Min. [5] 15. 224; J. 1859. 110).

**Kaliumhydrozinnfluorid**  $3\text{KFl}, \text{HFl}, \text{SnFl}_4$ . Dünne monokline Prismen. Verliert zwischen 250 und  $300^\circ$  1 Mol.  $\text{HFl}$  (Marignac).

**Kaliumstannosulfat**. Aus den Lsgn. der Komponenten kryst. Doppelsalze von der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{SnSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{SnSO}_4$  in feinen Nadeln (Marignac, A. Min. [5] 12. 54; J. 1857. 222). Kaliumstannosulfat mit Zinnchlorür:  $4\text{K}_2\text{SO}_4, 4\text{SnSO}_4, \text{SnCl}_2$  kryst. aus der warmen konz. Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in glänzenden, hexagonalen Prismen, die umkryst. werden können (Marignac, A. Min. [5] 12. 52; J. 1857. 222).

Schellbach.



## Natrium.

Na; AG. 22,995; W. 1.

Geschichtliches. Vergl. den betreffenden Abschnitt bei Kalium. Das Metall wurde von Davy zu derselben Zeit wie das K entdeckt.

Vorkommen. Eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. In den Gesteinen ist es wesentlicher, nie fehlender Bestandtheil; bei der Verwitterung des Gesteins wird das Na gelöst und gelangt in dieser Form in den Erdboden. Die Na-reichsten Mineralien sind: Natronfeldspath (Albit, Oligoklas etc.), Nephelin, Sodalith, Hauyn, Natrolith, Analcim, sehr häufig vertritt es K (auch Ca) zu ein oder mehreren Prozenten; in den meisten Mineralien, in allen Arten Kalkstein kann Na nachgewiesen werden (Kuhlmann, A. 41. 220; Schramm und Faist, J. pr. 47. 440; J. 1849. 816). In den meisten Wässern (Meerwasser, darin meist zu 2,6 bis 2,9%, Salzsoolen, Mineralwässern, Quellwasser) kommt es gelöst vor, besonders als NaCl, seltener als Natriumkarbonat, -bikarbonat, -sulfat oder -borat. NaCl gelangt beim Verdunsten solcher Wässer als feinsten Staub in die Luft, in der es auch gewöhnlich nachgewiesen werden kann (Kirchhoff und Bunsen). Auch im festen Zustande finden sich die einfachen Verbindungen des Na in der Natur, zum Theil in grossen Mengen: Natriumkarbonat oder -sesquikarbonat (Trona in Aegypten, Urao in Südamerika), Natriumtetraborat (Borax, Tinkal) in Tibet, Indien, Kalifornien, Natriumcalciumkarbonat (Gaylussit), Natriumcalciumborat (Boronatrocalcit und Cryptomorphit); bei weitem die wichtigsten sind NaCl (Steinsalz),  $\text{NaNO}_3$  Natronsalpeter, beschränkter, aber massig vorkommend. Natriumsulfat findet sich besonders in Doppelsalzen: Glauberit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$ ), Blödit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ ), NaFl in Kryolith ( $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ) etc. In den Pflanzen findet sich Na ebenso regelmässig als K, scheint aber nicht in gleicher Weise wesentlicher Bestandtheil zu sein, wie jenes. Die Asche der in oder an Salzwässern wachsenden Pflanzen ist gewöhnlich sehr Na-reich. Ausser in Verbindung mit organischen Säuren enthalten die Pflanzen Natron hauptsächlich als Sulfat, Chlorid und Jodid: beim Veraschen tritt es mit den Phosphaten der Erdalkalimetalle zu einer unlösl. Verbindung zusammen (vergl. hierzu Birner und Lucanus, Landwirthsch. Versuchsst. 8. 128; Bunge, A. 172. 16; Bischof, J. pr. 47. 193; J. 1849. 662; Duhamel und

Cadet, Mém. de l'Acad. 1736. 215; E. Wolff, Aschenanalysen, 1871. 32). Im Thierkörper, besonders den thierischen Flüss. kommt Na als NaCl reichlich vor (vergl. K).

**Bildung und Darstellung.** 1. Aus Natronhydrat (Aetznatron) wird bei der Elektrolyse das Metall abgeschieden, doch ist die Zerlegung schwieriger als bei Aetzkali (Davy), vergl. die bei K angegebene Darstellungsweise. Neuere Vorschläge zur Darstellung von Na durch Elektrolyse s. unten. 2. Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd (Aetznatron) werden beim Glühen mit Kohle reduziert; die Zersetzung erfolgt leichter als die von  $K_2CO_3$ ; auch geht die Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten (wie die schwarze Krokonsubstanz bei der K-Darstellung) vor sich (siehe dagegen Beketoff, Journ. d. russ. phys.-ch. Ges. 1883. [1] 277; B. 16. 1854). 3. Ebenso wie durch Kohle wird NaOH auch durch Fe (in Weissglut) reduziert (Deville, A. ch. [3] 43. 5). 4. Mg zerlegt Natriumkarbonat schon beim gelinden Erhitzen im Glasrohr mit Heftigkeit unter Abscheidung eines Na-Spiegels; Zusatz von MgO schwächt zwar die Reaktion ab, man erhält dann aber keinen Na-Spiegel, sondern ein dunkelfarbiges Gemenge von MgO, C und feinvertheiltem Na (Cl. Winkler, B. 23. 47).

Früher wurde zur Darstellung von Na zuweilen die 3. Bildungsweise benutzt. Deville (l. c.) wandte ein Gemenge von 1000 Thln. NaOH, 100 Thln. KOH, 200 Thln. Kalk mit viel Eisendrehspänen an, erh. zur Rothglut und dest. nach weiterem Zusatz von Eisendrehspänen in einer Quecksilberflasche bei der Schmelz-T. des Eisens; das Destillationsprodukt bestand aus einer Legirung von K und Na. Weil diese Legirung flüchtiger ist als Na, empfahlen schon Gay-Lussac und Thénard (Rech. 1. 97) den Zusatz von KOH; sie trennten die beiden Metalle, indem sie die Legirung in dünnen Platten unter Petroleum, das der Luft ausgesetzt wurde, bewahrten, wo sich dann K zuerst oxydirte. Gegenwärtig ist die 2. Bildungsweise Grundlage für die Darstellung. Um ein leicht zersetzbares Gemenge von  $Na_2CO_3$  und Kohle zu erhalten, muss man vollkommen reines, entwässertes Natriumkarbonat verwenden; ein Zusatz von Calciumkarbonat (Kreide) ist förderlich, da er das Schmelzen der Masse verhindert und die Verdampfung des Na in dem gleichfalls entstehenden CO-Gase befördert. Empfohlen wird das folgende Mischungsverhältniss: 4 Thle.  $Na_2CO_3$ , mit 1 Thl. feinem Kohlenpulver innigst gemischt, dazu 2 Thle. gröber gepulverte Kohle (Schädler, A. 20. 2). Oder 717 Thle.  $Na_2CO_3$ , 175 Thle. Holzkohle, 108 Thle.  $CaCO_3$  innig gemischt, mit Oel zu einem Teige angerührt und in einem eisernen Tiegel geglüht. Zur fabrikmässigen Darstellung wendet man nach Deville (A. ch. [3] 46. 415; J. 1856. 337) eine innige Mischung von 30 Thln. trockener Soda, 13 Thln. magerer Steinkohle, 5 Thln. Kreide an, aus der sich bei der Reduktion viel  $CO_2$  entwickelt, welche die Na-Dämpfe fortführt. Die Reduktion wird in Quecksilberflaschen oder ca. 1,2 m langen schmiedeeisernen Röhren ausgeführt; die Einrichtung der Apparate ist im übrigen so, wie bei der K-Darstellung beschrieben. Die Vorlage von Donny und Mareska wird gewöhnlich mit einer Oeffnung versehen, aus der die kondensirten Metaldämpfe in Tropfen ausfliessen und in einem Gefäss mit Steinöl aufgefangen werden. Weil die schwarze Krokonsubstanz hier nicht auftritt, ist das Rektifiziren des Na un-



nöthig. Die Ausbeute entspricht bei möglichster Beschleunigung des Prozesses nahezu der theoretischen. Häufig bleibt in den Retorten Na zurück, da sich Na nicht so schnell verflüchtigt, als es bei dem Reduktionsprozess gebildet wird. Warren empfiehlt, statt des reinen Na eine Legirung mit 6% K, welche leichter flüchtig als Na ist, darzustellen und zu diesem Zwecke die entsprechende Menge von K-Salz dem Na-Salz zuzusetzen (Ch. N. 64. 239; Ch. C. 1892. [1] 246). Die für die K-Darstellung vorgeschlagenen Verfahren, welche sich an das eben beschriebene anschliessen, sind in noch höherem Grade auch für Na geeignet und ergeben zum Theil lohnende Ausbeute; besonders hat sich der Castner'sche Prozess bewährt (B. 20. 751c; Ch. C. 1886. 941). Bemerkenswerth sind die Verfahren von Thompson (B. 13. 1372) und Thomas (B. 18. 351c). Ersterer gewinnt Na gleichsam als Nebenprodukt bei der Bessemerstahlbereitung, indem er dem Roheisen, welches viel Kohle enthalten muss, NaOH zugibt, im Konverter erh. und das Na abdest.; der Rückstand wird auf Bessemerstahl verarbeitet. (Zur K-Darstellung taugt das Verfahren nicht, weil K und Fe miteinander eine Legirung bilden). Thomas reduziert  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit Kohle in eisernen Retorten oder Röhren mit Ausfütterung von feuerfestem Material (Kalk, Magnesia, Dolomit, Graphit) und leitet reduzierende Gase (Wassergas) ein, welche die Na-Dämpfe in den Kondensationsapparat überführen.

NaCl durch Elektrolyse zu zerlegen, gelang bis vor kurzem nicht oder nur unvollkommen, weil das Na in statu nascendi sich mit überschüssigem NaCl zu dem durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid verbinden, welches sich durch das am positiven Pol frei werdende Cl wieder in NaCl zurückverwandelt. Durch Hinzufügen von KCl und  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{SrCl}_2$  wird die Schmelz-T. bedeutend herabgesetzt, das Gemisch schmilzt schon unter Rothglut und soll dann bei der Elektrolyse 95% der aus dem Faraday'schen Gesetz berechneten Metallmenge liefern (Grabau, Patentbl. 12. 284; Ch. C. 1891. [2] 96). Höpfner empfahl schon früher (B. 18. 167c) NaCl in einem Tiegel mit einem Boden von Cu oder Ag (als Anode) zu schmelzen (die Kathode besteht aus Kohle oder einem Metall); beim Durchleiten des Stromes scheidet sich Na ab, während Cl das Metall der Anode angreift und mit ihm ein (leicht schmelzbares) Chlorid bildet, das als elektrolytische Flüss. fungirt (siehe auch Rogers, Ch. C. 1889. [2] 1041). NaOH wird durch Elektrolyse bei einer T., die wenig höher als 20° über dem S. liegt, zerlegt (Castner, Ch. Soc. Ind. 10. 777; Ch. C. 1892. [1] 111, 191).

Na hält sehr häufig H eingeschlossen, von dem man es durch langes Erhitzen im Vakuum befreien kann (Salet, B. 9. 354).

Um Na in metallischglänzendem Zustande zu erhalten, wäscht Böttger (Ch. C. 1878. 559) es zuerst mit Ae., dann mit einigen Tropfen absoluten Alk., bis es spiegelglänzend erscheint, und bewahrt es in Petroleumäther, der mit reinem Naphtalin ges., auf. Nach Vaubel (Fr. 1892. 200; Ch. C. 1892. [2] 777) hält sich Na auch in Vaselineöl lange Zeit unverändert.

Eigenschaften. Silberweiss, stark glänzend; in dünnen Schichten im durchfallenden Licht braungelb (W. Dudley, Am.

14. 185; Ch. C. 1892. [2] 23). Kryst. nach Schädler in Würfeln, kann aber durch Schmelzen in Leuchtgas oder H, theilweises Erstarrenlassen und Ausgiessen des flüss. gebliebenen in grossen quadratischen Octaëdern mit rosenfarbenem Schimmer erhalten werden (Lang, Soc. 13. 122; J. 1860. 115). Frisch durchschnittenen Na, in Terpentinöl gebracht, zeigt auf der Schnittfläche krystallische Zeichnung (Böttger). Der Strich ist bläulichgrau und hält sich etwas länger als bei K (Bunsen und Matthiessen, A. 94. 107; J. 1855. 324). Bei  $-20^{\circ}$  ist es ziemlich hart, bei  $0^{\circ}$  sehr dehnbar, bei gewöhnlicher T. weicher als K, Li und Pb, mit den Fingern zusammendrückbar, bei  $50^{\circ}$  weich, bei  $90^{\circ}$  völlig flüss. (Davy). S.  $90^{\circ}$  (Quincke, P. A. 135. 642; J. 1868. 20);  $95,6^{\circ}$  (Bunsen, A. 125. 367; J. 1863. 178);  $97,6^{\circ}$  (Hagen, P. A. [2] 19. 436; B. 16. 1668; Ch. C. 1883. 129); bei derselben T. erstarrt es krystallisch (Regnault, J. 1856. 43). Die Ausdehnung ist zwischen 0 und  $95^{\circ}$  nahezu der T. proportional (mittlerer Ausdehnungskoeffizient 0,000073), zwischen 95 und  $97^{\circ}$  steigt die Ausdehnungskurve rapid, im Moment des Schmelzens tritt eine Volumvergrösserung von fast 2,5% ein. Das geschmolzene Metall dehnt sich genau proportional der T. aus (Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $97,6^{\circ}$  und  $169^{\circ}$  0,0002781). Kapillarkonstante des geschmolzenen Metalls (berechnet aus der Tropfenhöhe) 27,23 mg (Hagen l. c.). de Lucchi (G. 9. 256; B. 11. 2233) fand den Ausdehnungskoeffizient bei  $0^{\circ}$  zu 0,00014178, bei  $50^{\circ}$  zu 0,0003636. Nach Davy, Gay-Lussac und Thénard, sowie nach Deville schwieriger, nach Mitscherlich (P. A. 29. 230) leichter verdampfbar als K; als Sied. wurde von Perman (Ch. N. 59. 237; Soc. 55. 326; Ch. C. 1889. II. 20) im Mittel  $742^{\circ}$  beobachtet. Der Dampf ist in dünnen Schichten farblos, in dicken eigenthümlich purpurfarben (Rosecoe und Schuster, Graham-Otto III. 1884. 284), im glühenden Zustande nach Dudley (Am. 14. 185; Ch. C. 1892. [2] 23) gelb. D. 24 bis 26,4 (?) (Dewar und Scott, Ch. N. 40. 293; Ch. C. 1880. 82; V. Meyer, B. 13. 391; vergl. K). SG. nach:

Davy	Gay-Lussac u. Thénard	Quincke	Schröder (P. A. 106. 226; J. 1859. 11)
0,9348	0,972 bei $15^{\circ}$	0,972 bei $0^{\circ}$	0,985 bez. auf $H_2O$ von $3,9^{\circ}$
	Baumbauer (B. 6. 665)		Ramsay (B. 13. 2145)
	0,9735 bei $13,5^{\circ}$ 0,9743 bei $10^{\circ}$		0,7444 bei Sied.

Spez. Wärme zwischen  $-34$  und  $70^{\circ}$  0,2934 nach Regnault, des flüss. Metalls 0,21 (Joannis, A. ch. [6] 12. 358; Ch. C. 1887. 1535; B. 21a. 174). Latente Schmelzwärme 0,73 Cal. Sehr guter Leiter der Wärme (Davy); elektrisches Leitungsvermögen grösser als das der anderen Metalle (ausser Ag, Cu, Au), 25 bei  $20^{\circ}$  (Lamy, A. ch. [3] 51. 320), 37,43 bei  $21,7^{\circ}$  (Matthiessen, P. A. 103. 428; A. ch. [3] 54. 255; J. 1858. 108), das Leitungsvermögen von Ag = 100 gesetzt. Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften siehe Naccari und Bellati (B. d. Instit. veneto, Ser. V, vol. 2).

Das Flammenspectrum des Na zeigt nur eine sehr glänzende gelbe Linie (koineidirend mit Linie D des Sonnenspectrums), durch stark brechende Prismen in zwei nahe neben einander liegende Linien



zerlegbar (Bunsen und Kirchhoff, Cooke (Ch. N. 8. 8; J. 1863. 110; Rutherford, Am. [2] 35. 407; J. 1863. 112). Nur bei sehr lebhafter Verbrennung des Na sind Spuren eines kontinuierlichen Spectrums wahrzunehmen, häufig mit dunkler D-Linie. (Ueber diese Umkehrung des Spectrums siehe Kirchhoff, P. A. 109. 275; 110. 187; J. 1860. 606; Fizeau, C. r. 54. 493; J. 1862. 29 etc.; Gmelin-Kraut, II. 1. 135). Das Absorptionsspectrum des Dampfes besteht bei niedriger T. aus einer Bänderreihe im Blau und Bändern in Roth und Gelb bis zur D-Linie, welche eine Anzahl feiner Streifen im Orange verdeckt (Roscoe und Schuster, Soc. 22. 362).

Nach Lockyer (B. 12. 1220) zeigt das Spectrum des Na-Dampfes im Vacuum zuerst nur rothe und grüne Linien, aber die gelben nicht mehr. Dabei wurden bedeutende Mengen H entwickelt und das Metall war jetzt nur schwierig zu verflüchtigen.

Nach Cs, Rb und K ist Na das am stärksten elektropositive Metall (Bunsen). An trockener und feuchter Luft verhält es sich wie K, oxydirt sich zwar nicht so schnell wie dieses, muss aber in O-freiem Petroleum aufbewahrt werden (Engler, B. 12. 2186). Frische Schnittflächen oxydiren sich bei gewöhnlicher T. unter Lichtentwicklung (Linnemann, J. pr. 75. 128; J. 1858. 116; Baumhauer, J. pr. 102. 123. 361; J. 1867. 126); erst beim anfangenden Glühen entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. Die Affinität des Na zum O, Cl, Br etc. ist wenig geringer als die des K; mit Säuren etc. reagirt es unter gleichen Erscheinungen wie jenes; es kann deswegen fast bei allen Reaktionen als Ersatz des K dienen. Mit  $H_2O$  entwickelt es H wie K, der sich aber nur entzündet, wenn die T. über  $60^\circ$  steigt (z. B. wenn man das Metallstück zwingt, an einer Stelle zu bleiben). Reines, blankes Na behält in völlig trockenem HCl zunächst seinen Glanz und wird erst nach Wochen dunkel-, dann violettgrau, zuweilen auch tief-schwarz (unter Bildung des Subchlorids, Cohen, Ch. N. 54. 17; Ch. C. 1887. 55). In Br lässt sich blankes Na unverändert aufbewahren (Meister, B. 5. 646). Von flüss. CO wird es nicht angegriffen (Gautier und Charpy, C. r. 113. 597; Ch. C. 1892. [1] 145).

Atomgewicht. Siehe Lothar Meyer und Seubert, Atomgewichte 1883. Frühere Bestimmungen sind von Berzelius, Penny, Pelouze, Dumas ausgeführt worden. Stas (Atomgew. und Proz. 1860. 323; Nouv. Rech. 1865) fand nach den folgenden beiden Methoden: 1. Bestimmung des Cl in NaCl als AgCl, 2. Ueberführen von NaCl in  $NaNO_3$  die Zahl 22,995 (nach Korrektion von L. Meyer), bezogen auf H=1.

Na ist einwerthig. Wanklyn (Soc. [2] 7. 199; J. pr. 107. 160; J. 1869. 13; B. 2. 64, 192; Ch. N. 24. 88; Ch. C. 1871. 593; B. 3. 102) hält es für dreiwertig auf Grund der Eigenschaften organischer Verbindungen des Na, mit verschiedenen Verbindungen, wie HCl,  $H_2S$ ,  $CH_3$ ,  $COCl$ ,  $C_2H_5(OH)$  sich leicht zu Doppelverbindungen zu vereinigen. Köhler (B. 3. 235) weist diese Anschauung zurück, weil die genannten Doppelverbindungen den Molekularverbindungen zuzuzählen seien.

Charakteristik und Erkennung der Na-Verbindungen. Die Verbindungen sind farblos, wenn nicht die Säure farbig ist. Die

meisten sind in  $H_2O$  lösl., viele in Alk. unlösl. Beim Uebergang der Salze in den Ionenzustand (in Lsg.) werden für 1 At. Na 56300 cal. entwickelt (Ostwald, Z. phys. Chem. 11. 501; Ch. C. 1893. [2] 7). Zu den in  $H_2O$  am schwersten lösl. gehören: Natriummetantimoniat  $Na_3H_2Sb_2O_7$  (als weisser, krystallinischer Niederschlag aus neutraler oder alkalischer Lsg. durch Kaliummetantimoniat gefällt; Frémy, A. ch. [3] 23. 410; J. 1847-48. 960; Fresenius, Qualit. Anal. 1885. 109), in 350 Thln. siedendem  $H_2O$  lösl.;  $Na_2SiF_6$ , in 153 Thln.  $H_2O$  von 17,5° lösl., im Gemisch gleicher Volumina  $H_2O$  und Alk. völlig unlösl.;  $Na_2SnCl_4$  (das entsprechende K-Salz ist viel löslicher, Hager, Ph. C. 25. 291; Ch. C. 1884. 651),  $Na_6Pt(SO_4)_3 + 7H_2O$  (das entsprechende K-Salz ebenfalls leichter lösl., Gmelin-Kraut II. 1. 135). Beim Erhitzen verhalten sich die Na-Salze wie die K-Salze; sie verflüchtigen sich indess etwas langsamer und färben dabei die nichtleuchtende Flamme intensiv gelb. Spectralanalytisch ist Na noch leichter nachzuweisen als K.

### Natrium und Wasserstoff.

**Natriumhydrogenid.** Wasserstoffnatrium  $Na_4H_2$ . Na nimmt H bei 300 bis 421° und unter 0,76 m Druck langsam auf, bei höherer T. nur unter höherem Druck. 1 Vol. Na verschluckt dabei 237 Vol. H; darnach ist die Zusammensetzung:  $Na_2H = Na_4H_2$ . Silberweisse, glänzende Masse vom SG. 0,959, bei gewöhnlicher T. weich, leichter schmelzend als Na, wird vorher spröde und krystallisch. Die Dissoziation beginnt bei 330°, die Tension ist für:

330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430°
28	40	57	75	100	150	284	447	598	752	910 mm

Die Verbindung ist an der Luft beständiger als Kaliumwasserstoff; bei 400° und 0,76 m Druck verschluckt sie noch 3 bis 4 Vol. H (Troost und Hautefeuille, C. r. 78. 809; A. ch. [5] 2. 273; B. 7. 593a). Bildungswärme bei 330° 13000 cal. (berechnet). Die bei der Vereinigung von H mit Na entwickelte Wärmemenge vergrössert sich zuerst mit der T.-Zunahme, nimmt dann aber ab (Moutier, C. r. 79. 1242; Ch. C. 1875. 140).

### Natrium und Sauerstoff.

Von Oxyden des Na ist sicher das Natriumoxyd  $Na_2O$  (mit dem zugehörigen Hydroxyd) und das Natriumsuperoxyd  $Na_2O_2$  bekannt. Natriumsuboxyd  $Na_4O$  ist unsicher; auch existirt angeblich ein Ueberoxyd  $Na_2O_4$ .

**Natriumsuboxyd.** Natriumquadrantoxyd  $Na_4O$  (?) entsteht auf gleiche Weise wie Kaliumsuboxyd und ist eine dunkelgraue (Davy), weissgraue (Gay-Lussac und Thénard), nicht metallglänzende brüchige Masse, die noch leichter brennbar als Na ist und  $H_2O$  zersetzt.



**Natriumoxyd.****Natron.**

$\text{Na}_2\text{O}$ ; MG. 61,95; 100 Thle. enthalten 74,24 Na, 25,76 O.

$\text{Na}_2\text{O}$  bildet sich, wenn man Na in einem Gemische von O und Luft verbrennt und das Produkt mit überschüssigem Na anhaltend glüht (um etwa gebildetes Natriumsuperoxyd  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu zerstören). (Ueber die Volumveränderung bei der Oxydation von Na zu  $\text{Na}_2\text{O}$  s. Beketoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1887. 57; B. 20. 189c). Na wirkt auf NaOH bei Rothglut nicht ein; diese Reaktion geht unter Wärmeabsorption (von  $-2150$  cal.) vor sich, so dass vielmehr  $\text{Na}_2\text{O}$  leicht durch H in NaOH übergeführt wird. Mit rothem  $\text{HgO}$  reagirt metallisches Na nach:  $2\text{Na}_2 + 2\text{HgO} = \text{Na}_2\text{Hg} + \text{Na}_2\text{HgO}_2$  (wohl ein Gemenge der beiden Oxyde, Beketoff, B. 12. 856; Ch. C. 1880. 611). Wird  $\text{NaNO}_3$  mit Braunstein geglüht, so bleibt ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{O}$  und Braunstein zurück (Wöhler, A. 119. 375). Graue Masse, schmilzt in starker Rothglut, schwer flüchtig. Vereinigt sich begierig mit  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $400^\circ$  sehr heftig mit  $\text{CO}_2$ . Bildungswärme  $+99760$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 230), Lösungswärme  $+55500$  cal. (Beketoff, B. 12. 856).

**Natriumhydroxyd.**

Natronhydrat, Natriumhydrat, Aetznatron.

NaOH; MG. 39,995; 100 Thle. enthalten 57,55 Na, 2,50 H, 38,95 O.

Bildung. Wie bei Kaliumhydroxyd.

Darstellung. 1. Im Laboratorium: Man löse 11 Thle. wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 11 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  oder die gleiche Menge kryst. Soda (mit  $10\text{H}_2\text{O}$ ) in 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und trage einen Brei aus 5,5, resp. 2 Thln. Kalk in die siedende Lsg. ein, koche einige Zeit und verfahre weiter wie bei der Bereitung der Kalilauge. Unreine Soda liefert eine Lauge, die NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthält; zur Reinigung dampft man sie ein, wobei mit wachsender Konzentration die Verunreinigungen sich nach und nach ausscheiden, und erhält schliesslich Kryst. eines NaOH-Hydrates, die gesammelt und entwässert werden (Deacon, D. 1863. 832; J. 1863. 230). Der Niederschlag von  $\text{CaCO}_3$  hält eine 8,2 bis 8,7% seines Gewichts betragende Menge NaOH zurück, die sich ihm durch  $\text{H}_2\text{O}$  nicht entziehen lässt (Scheurer-Kestner, Bl. [2] 18. 483). Durch Eindampfen der Lauge bereitet man in gleicher Weise wie bei KOH das trockene und geschmolzene Aetznatron, Natrium causticum siccum und fusum. Zur Darstellung von chemisch reinem NaOH löst man Na in wenig  $\text{H}_2\text{O}$ . In eine Silberschale bringt man zuerst einen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$ , dann vorsichtig grössere Na-Stücke abwechselnd mit einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$ . Der dickflüssige Rückstand wird zum Rothglühen

erh. und geschmolzen in Formen gegossen (Lunge, D. 186. 308; Handb. d. Sodaindustrie 2. 520; W. J. 1867. 6; 1868. 3). Rosenfeld (J. pr. [2] 48. 599; Ch. C. 1894. [1] 193) zersetzt das  $H_2O$  in einem eisernen, mit zwei Röhren versehenen Tiegel; durch die eine Röhre tritt Wasserdampf ein, durch die andere wird der entstandene H fortgeführt. Die Zersetzung soll in diesem Apparat glatt und ohne Explosion verlaufen. Das Verfahren wird zur technischen Darstellung von NaOH verwendet.

NaOH wird als Nebenprodukt bei der Sodadarstellung nach Leblanc gewonnen. Die rothe Mutterlauge (Rothlauge), welche nach dem Entfernen der auskryst. Soda zurückbleibt, enthält neben NaOH noch  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ , NaCl, Cyan- und S-Verbindungen, namentlich Natriumferrosulfuret. Die Beseitigung des besonders hinderlichen  $Na_2S$  wird entweder durch Oxydation mit Luft bewirkt, wobei FeS ausfällt und  $Na_2S_2O_3$  in Lösung bleibt, das man durch Chlorkalk oxydirt (Gossage), oder es wird die erh. Lauge durch  $NaNO_3$  oxydirt, wobei  $Fe_2O_3$  fällt und N oder  $NH_3$  entweichen. Beim Eindampfen der Lauge scheiden sich Verunreinigungen ab; zuletzt wird festes Aetznatron gewonnen, das, in eisernen Kesseln bei Rothglut geschmolzen, noch NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCO_3$  und Aluminiumsilikat in festen Massen absetzt, von denen das Aetznatron als klare Flüss. abgegossen werden kann (Wagner, Regest. der Sodafabrik 1866. 61). Zweckmässiger noch verdampft man die Rothlauge ohne Zusatz, bis die Masse dickflüssig wird, und erhält sie bei Rothglut im Fluss, indem fortwährend Luft eingeblasen wird; die Cyanverbindungen werden dabei zersetzt und die S-Verbindungen vollständig oxydirt (Helbig, D. 206. 375; Ch. C. 1873. 40). Bei geeigneter Leitung des Leblanc-Prozesses gelingt es, vorzugsweise NaOH zu erzeugen, nur muss man einen Ueberschuss von Kohle anwenden. Die Schmelze ergibt dann beim Auslaugen mit  $H_2O$  von  $50^\circ$  ebenfalls eine rothe Lauge, aus der sich beim Eindampfen  $Na_2CO_3$  abscheidet. Vergl. Wagner (Technol. 1886. 248); Ordway (D. 151. 426); E. Kopp (J. 1860. 184); Kuhlmann (D. 166. 199; J. 1862. 233), Tate (Ch. N. 1862. 171, 184; J. 1862. 229), Pauli (Ch. N. 1862. 28; J. 1862. 233).

Zur technischen Darstellung aus roher Soda sind mehrere Methoden angegeben worden. Wise (Ch. C. 1887. 1095) glüht Soda mit reinem, fein gepulvertem und  $CO_2$ -freiem  $Fe_2O_3$ , wodurch Natriumferrat als harte, dunkelgrüne Schmelze gebildet wird. Kaltes  $H_2O$  entzieht ihr die Chloride und Sulfate, wonach man sie durch heisses  $H_2O$  in  $Fe_2O_3$  und reine Natronlauge zerlegt. Das gleiche Verfahren wendet Solvay auf das nach dem Ammoniaksodaprozess gewonnene  $NaHCO_3$  an (Ch. C. 1887. 829); ähnlich sind die Vorschläge von Mond und Hewitt (s. KOH). Verfahren, um  $Na_2S$  in NaOH überzuführen, haben angegeben: Weldon (B. 10. 1976; Ch. C. 1878. 109), Lalonde (B. 21. 200c; Ch. C. 1888. 206; s. auch KOH). Lieber (B. 8. 50) erh. 1 Aeq.  $NaNO_3$  mit 1 Aeq.  $CaCO_3$  (Schlemmkreide), bis sich keine Gase mehr entwickeln und die Masse breiig wird; sie besteht dann aus  $Ca_2O$  und  $Na_2CO_3$  und gibt beim Auskochen mit  $H_2O$  Natronlauge. Die bei KOH beschriebenen Darstellungsweisen gelten übrigens fast sämmtlich auch für NaOH. Ueber die Darstellung durch Elektrolyse von NaCl s. Spence und Watt (B. 16. 979).



Eigenschaften. Weisse, undurchsichtige, spröde Masse von krystallinischem Gefüge, die unter Rothglühhitze schmilzt und sich schwieriger als KOH verflüchtigt, bei der Schmelz-T. des Gusseisens zerfällt es nach Deville in seine Bestandtheile. SG. 2,00 (Dalton); 2,13 (Filhol, A. ch. [3] 21. 415; J. 1847/48. 41). An feuchter Luft zerfliesst NaOH und absorbirt dabei  $\text{CO}_2$ . 100 Thle.  $\text{CO}_2$  nehmen bei 16 bis 20° bis 552 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  auf (Mulder, Scheik. Verh. 1864. 271). Die Anziehungskraft für  $\text{H}_2\text{O}$  ist bei NaOH grösser als bei  $\text{CaCl}_2$ , so dass NaOH dem  $\text{CaCl}_2$  allmählich  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht (Müller-Erbach. B. 11. 409). Nach Bineau (C. r. 41. 509) löst sich 1 Thl. NaOH in 0,47 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg., Natronlauge, ist farblos, ätzend und zeigt das chemische Verhalten der Kalilauge. Das SG. ist nach Schiff (A. 107. 300) und Gerlach (Fr. 8. 279) für verschiedene Procentgehalte bei 15°:

Proz.	$\text{Na}_2\text{O}$	NaOH	Proz.	$\text{Na}_2\text{O}$	NaOH
1	1,015	1,012	31	1,438	1,343
2	1,020	1,023	32	1,450	1,351
3	1,043	1,035	33	1,462	1,363
4	1,058	1,046	34	1,475	1,374
5	1,074	1,059	35	1,488	1,384
6	1,089	1,070	36	1,500	1,395
7	1,104	1,081	37	1,515	1,405
8	1,119	1,092	38	1,530	1,415
9	1,132	1,103	39	1,543	1,426
10	1,145	1,115	40	1,558	1,437
11	1,160	1,126	41	1,570	1,447
12	1,175	1,137	42	1,583	1,456
13	1,190	1,148	43	1,597	1,468
14	1,203	1,159	44	1,610	1,478
15	1,219	1,170	45	1,623	1,488
16	1,233	1,181	46	1,637	1,499
17	1,245	1,192	47	1,650	1,508
18	1,258	1,202	48	1,663	1,519
19	1,270	1,213	49	1,678	1,529
20	1,285	1,225	50	1,690	1,540
21	1,300	1,236	51	1,705	1,550
22	1,315	1,247	52	1,719	1,560
23	1,329	1,258	53	1,730	1,570
24	1,341	1,269	54	1,745	1,580
25	1,355	1,279	55	1,760	1,591
26	1,369	1,290	56	1,770	1,601
27	1,381	1,300	57	1,785	1,611
28	1,395	1,310	58	1,800	1,622
29	1,410	1,321	59	1,815	1,633
30	1,422	1,332	60	1,830	1,643

Bestimmungen von Pickering (Phil. Mag. [2] 37. 359; Ch. C. 1894. [1] 853) bei 15°:

Prozent- gehalt an NaOH	SG.	Prozent- gehalt an NaOH	SG.	Prozent- gehalt an NaOH	SG.
0	0,99918	17	1,18871	34	1,37345
1	1,01061	18	1,19978	35	1,38381
2	1,02192	19	1,21086	36	1,39409
3	1,03311	20	1,22193	37	1,40428
4	1,04432	21	1,23306	38	1,41436
5	1,05546	22	1,24412	39	1,42435
6	1,06660	23	1,25513	40	1,43430
7	1,07773	24	1,26609	41	1,44416
8	1,08886	25	1,27706	42	1,45393
9	1,09997	26	1,28799	43	1,46362
10	1,11107	27	1,29888	44	1,47325
11	1,12216	28	1,30971	45	1,48285
12	1,13325	29	1,32050	46	1,49241
13	1,14435	30	1,33121	47	1,50193
14	1,15545	31	1,34188	48	1,51141
15	1,16654	32	1,35247	49	1,52087
16	1,17762	33	1,36299	50	1,53028

Die Aenderungen der Dichte mit T. und Konzentration lassen sich nach Mac Gregor (Ch. N. 62. 223; Ch. C. 1890. 2. 939) durch die Gleichung:  $D_t = d_t + 0,0145630 p$  wiedergeben, wo  $D_t$  die Dichte mit dem Prozentgehalt  $p$  bei der T.  $t$ ,  $d_t$  = Dichte des reinen  $H_2O$  bei  $t^\circ$ . Sied. einer Natronlauge vom SG. 1,5 (mit 36,8  $Na_2O$ ) 130° nach Dalton. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g NaOH in 100 g  $H_2O$  0,905°, Mol. Gefrierpunktserniedrigung demnach 36,2 (Raoult, C. r. 97. 941; Ch. C. 1883. 785). Auch in Alk. lösl. Natronlauge absorbiert unter gleichen Umständen ebensoviel  $NH_3$  wie Kalilauge (Raoult, A. ch. [5] 1. 268).

Natronlauge setzt unterhalb 0° das Hydrat  $2NaOH + 7H_2O$  ab. Die Krystallisation beginnt bei um so niedriger T., je stärker die Konzentration der Lauge (Lindroth, Bl. [2] 17. 448), am besten eignet sich eine Lauge vom SG. 1,365, aus der sich bei -8° Kryst. abscheiden, die auch aus unreinen Lsgn. rein erhalten werden. Säulen oder Tafeln des monoklinen Systems (G. Rose, P. A. 119. 171), die bei 6° schmelzen und dabei eine Natronlauge vom SG. 1,405 geben. Neben Vitriolöl verlieren die Kryst. langsam  $4H_2O$ , an feuchter Luft ziehen sie  $H_2O$  und  $CO_2$  an; in  $H_2O$  lösen sie sich unter Wärmeabsorption (Hermes, P. A. 119. 170; J. 1863. 178; B. 3. 122; J. 1870. 302).

$2NaOH + 3H_2O$ , aus dem vorigen erhalten, hat ein SG. von 1,829 bei 19,5° (bezogen auf  $H_2O$  von 4°) (Gerlach, Ch. C. 1886. 786). Vergl. Maumené (C. r. 99. 631; Ch. C. 1884. 916). Für 1 g des Hydrats  $2NaOH + 3H_2O$  in 100 g  $H_2O$  ist die Gefrierpunktserniedrigung 0,509°, letztere ist nicht proportional der Menge des gelösten  $H_2O$ -freien Hydrats (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20). Nach de Coppet (A. ch. [4] 24. 551) ist deswegen die Existenz noch anderer Hydrate mit grösserem  $H_2O$ -Gehalte in der Lsg. anzunehmen (vergl. unten). Ferner wurden



aus der wässrigen Lsg. von NaOH die Hydrate  $\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O}$  dargestellt (Göttig, J. pr. 143. 560). Aus alkoholischer Lsg. erhielt Göttig (l. c.)

**$\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .** Beim vorsichtigen Erhitzen einer konz. Lsg. von NaOH in hochprozentigem Alk. scheiden sich langsam Krystallnadeln von inkonstanter Zusammensetzung ab, die bei weiterem Erhitzen verschwinden, bei  $100^\circ$  aber wieder anschliessen und dann die angegebene Zusammensetzung besitzen. In Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  verhalten sie sich wie dasselbe Hydrat von KOH. Das Hydrat entsteht auch beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen NaOH-Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . S.  $12,5^\circ$  (Pickering). Nicht sehr hygroskopisch, zieht aber schnell  $\text{CO}_2$  an und gibt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  allmählich etwas  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Bis  $120^\circ$  geht die Hälfte des Krystallwassers fort, bei  $220^\circ$  ist fast alles  $\text{H}_2\text{O}$  entwichen.

**$3\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich nach Cripps (Pharm. Journ. 1884. 833), wenn man NaOH mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  digerirt und auf  $40^\circ$  erkalten lässt; es schiessen dann lange Krystallnadeln der genannten Zusammensetzung an. S.  $60^\circ$ .

Nach Pickering (Soc. 63. 890; Ch. N. 67. 249; Ch. C. 1893.

[2] 12) existiren noch die Hydrate:

**$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$** , S.  $64,3^\circ$ .

**$\text{NaOH} + 3,11\text{H}_2\text{O}$** , S.  $2,7^\circ$ .

**$\text{NaOH} + 3,5\text{H}_2\text{O}$** , S.  $15,5^\circ$ .

**$\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}$** , S.  $7,6$  und  $-1,7^\circ$  (zwei Modifikationen).

**$\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O}$** , S.  $-12,2^\circ$ .

**$\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$** , S.  $-23,5^\circ$ .

Wärmetönung bei der Bildung von NaOH aus den Elementen  $+101870$  cal., aus  $\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O} + 135380$  cal., Lösungswärme  $+9940$  cal. (Thomson, Thermochem. Unters. III. 229). Nach Berthelot (A. ch. [5] 4. 43, 521; B. 6. 623, 625) ist die Lösungswärme (beim Lösen in viel  $\text{H}_2\text{O}$ )  $+9780$  cal., für  $\text{NaOH} + 0,76\text{H}_2\text{O} = +7310$  cal. Die Wärmetönung beim Verdünnen der NaOH-Lsg. ( $\text{NaOH} + n\text{H}_2\text{O}$ ) wird bis zu  $n = 5,6$  durch die Formel  $A = \frac{23}{n^2}$  ausgedrückt. Für Werthe von  $n$  zwischen 5,6 und 18,4 muss man eine Korrektion von  $-0,60$  anbringen, für Lsgn. mit mehr als 18,4  $\text{H}_2\text{O}$  ist der genannten Formel das Glied  $-\frac{23}{2n}$  zu addiren (die Mol.-Volumina der NaOH-Lsgn. nehmen mit steigender Verdünnung ab; die Grenze der Kontraktion liegt jenseits 200  $\text{H}_2\text{O}$ ). Berthelot leitet aus diesem Verhalten die Existenz mehrerer Hydrate von NaOH in der Lsg. ab, die wahrscheinlich theilweise im dissociirten Zustande sich befinden (vergl. KOH). Sabatier (A. ch. [5] 22. 43) zeigte, dass die Lösungswärme mit steigender Verdünnung abnimmt und für das Zusammensetzungsverhältniss 1 Mol. NaOH auf 7,1 Mol.  $\text{H}_2\text{O} = 0$  wird. Für die folgenden Konzentrationsgrade ist sie negativ und zwar zuerst (bis  $\text{NaOH} + 14,1\text{H}_2\text{O}$ ) mit wachsenden absoluten Werthen (Maximum  $-0,2$  Cal.), weiterhin mit stetig abnehmenden; für  $\text{NaOH} + 200\text{H}_2\text{O}$  ist die Wärmetönung wieder  $=0$  (vergl. Berthelot, A. ch. [5] 4. 43).

In den gewöhnlichen Zersetzungen und Reaktionen stimmt NaOH mit KOH überein.

Verwendung. NaOH leistet im Allgemeinen die gleichen Dienste wie KOH und wird diesem wegen seines billigen Preises meistens vorgezogen. Insbesondere findet es zur Fabrikation von Seife Anwendung.

### Natriumsuperoxyd.

$\text{Na}_2\text{O}_2$ ; MG. 77,91; 100 Thle. enthalten 59,04 Na, 40,96 O.

$\text{Na}_2\text{O}_2$  entsteht beim Verbrennen des Metalls in trockener Luft oder O (auf einem mit NaCl überzogenen Platin- oder Silberblech oder auf einer Unterlage von Al) (Castner, Ch. Soc. Ind. 11. 1015; Ch. C. 1893. [1] 630); es verbrennt dann unter ähnlichen Erscheinungen wie K); ferner beim Glühen von  $\text{Na}_2\text{O}$  oder NaOH in Berührung mit Luft oder O, auch beim Glühen von  $\text{NaNO}_3$  (Gay-Lussac und Thénard). Bei der technischen Darstellung beschickt man ein weites, eisernes, in einem Flammenofen liegendes Rohr mit Na und leitet trockene,  $\text{CO}_2$ -freie Luft hindurch. Man lässt die Oxydation nur allmählich vor sich gehen und die T. nicht über  $300^\circ$  steigen (Prud'homme, Mon. scientif. [4] 6. II. 869; Ch. C. 1893. [1] 199).

Rein weiss, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdend (Harcourt, Soc. 15. 276; J. 1861. 169), nach Gay-Lussac schmutzig gelb, schwieriger schmelzbar als NaOH und Nichtleiter der Elektrizität. Zersetzt sich in der Hitze nicht, greift aber auch schwieriger oxydierbare Stoffe leicht an, z. B. Ag, S, J (mit dem es eine nicht schmelzbare Masse, wahrscheinlich NaJ und  $\text{NaJO}_3$  bildet), ferner Kohle, Sn, P,  $\text{SO}_2$  (womit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entstehen). Absorbirt CO und  $\text{CO}_2$  unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , auch  $\text{N}_2\text{O}$  und NO, wobei  $\text{NaNO}_3$  resp.  $\text{NaNO}_2$  entsteht (Harcourt).  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wirkt wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  theils reduzierend, theils oxydirend. Es reduziert Ag-, Hg- und Au-Salze unter Entwicklung von O,  $\text{PtCl}_4$  erst nach Zusatz eines Ag-Salzes; dagegen oxydirt es die Oxydulsalze von Mn, Fe und Co zu Oxydsalzen, die Oxyde von Cr, U und Bi zu Säuren (Poleck, B. 27. 1051). Die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  verläuft im wesentlichen nach:  $2\text{NH}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{N} + 6\text{NaOH}$ ; daneben wird etwas Nitrat und Nitrit gebildet (Michel und Grandmougin, B. 26. 2565; Ch. C. 1893. [2] 1080). In der Kälte mit Alk. und konz. HCl behandelt, bildet  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ein Krystallpulver, das beim gelinden Erwärmen O abgibt, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  sich zu einer stark alkalischen Flüss. löst, die  $\text{KMnO}_4$  unter Entwicklung von O reduziert. Die Lsg. von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Essigsäure scheidet einen krystallinischen Körper ab, dessen Lsg. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  neutral reagirt. Dieser Körper wird als eine Verbindung der Essigsäure mit einem Hydrat des Superoxyds,  $\text{NaO}(\text{OH})$  aufgefasst (Tafel, B. 27. 816; Ch. C. 1894. [1] 855). An der Luft zerfliesst  $\text{Na}_2\text{O}_2$  langsam und bildet ein Hydrat des Aetznatrons:  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$  unter Entwicklung von O. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es sich theilweise unter starker Erhitzung in NaOH und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; beim Erwärmen zerfällt letzteres grösstentheils in  $\text{H}_2\text{O}$  und O (Schönbein, J. pr. 77. 265). Wird die Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet, so vereinigt sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  wieder mit NaOH und es kryst.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in Tafeln, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $6\text{H}_2\text{O}$  abgeben (Harcourt, Soc. 14. 279 l. c.). Dasselbe Hydrat entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (von 3 bis 4%) und von NaOH (10%)



oder Hinzufügen des anderthalb- bis zweifachen Volumens absoluten Alk. zu dem Gemische beider (Schöne, A. 193. 241). Fairlie (Soc. 1877. 1. 125) erhielt es auf letztere Weise in Kryst. Das Hydrat zersetzt sich schon bei gewöhnlicher T. allmählich, schneller beim Erhitzen. Bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{NaOH}$ ) kryst.  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  [ $= \text{Na}_2\text{O}_2(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ], das sich in  $\text{H}_2\text{O}$  oder verd. Säuren ohne Gasentwicklung löst und bei T. unter  $50^\circ$   $4\text{H}_2\text{O}$  verliert, ohne eine andere Zersetzung zu erleiden (Schöne). Carrington Bolton (Ch. N. 53. 289; Ch. C. 1886. 661) will das dem Kaliumsuperoxyd  $\text{K}_2\text{O}_4$  entsprechende  $\text{Na}_2\text{O}_4$  auf die bei ersterem angegebene Weise dargestellt haben. Das Hydrat von Schöne wäre dann als eine diesem Oxyd entsprechende Hydroxylverbindung aufzufassen.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ist neuerdings als Bleichmittel empfohlen worden (Prud'homme, Mon. scient. [4] 6. 495; Ch. C. 1892. [2] 349; Castner, Ch. Soc. Ind. 12. 603; Ch. C. 1893. [2] 959).

## Natrium und Chlor.

**Natriumsubchlorid**  $\text{Na}_2\text{Cl}$ . Entsteht auf gleiche Weise wie  $\text{K}_2\text{Cl}$  als graublaue Masse (H. Rose, Bunsen). Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Entwicklung von H:  $\text{Na}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + \text{NaOH} + \text{H}$ .

## Natriumchlorid.

Chlornatrium, Kochsalz, Halit.

$\text{NaCl}$ ; MG. 58,365; 100 Thle. enthalten 39,40 Na, 60,60 Cl.

**Vorkommen.** In festem Zustande in ausgedehnten Lagern als Steinsalz, namentlich im Muschelkalk und Flötzgebirge, häufig begleitet von Anhydrit, Gips, Thon und Sandstein; in solchen Lagern nehmen auch die Salzwasser und Salzquellen, die Salzsoolen, ihren Ursprung.  $\text{NaCl}$  ist in jedem Meerwasser enthalten, wenn auch der Gehalt desselben an diesem Salz stark variirt. In einigen Landseen (Eltonsee, Todtes Meer etc.) steigt der  $\text{NaCl}$ -Gehalt des Wassers bis über 30%.

Die Gesamtmenge der im Wasser einiger Meere und Seen gelösten festen, bei  $100^\circ$  getrockneten Bestandtheile ist folgende:

				% (Forchammer)
Ostsee . . . . .	0,5			
Kaspisches Meer . . . . .	0,6	bis	1,62	" "
Schwarzes Meer . . . . .	1,58	"	1,77	" "
Nordsee . . . . .	3,0	"	3,5	" "
Atlantischer Ozean . . . . .	3,5	"	3,6	" "
Stiller Ozean . . . . .	3,2	"	3,5	" "
Mittelländisches Meer . . . . .	3,3	"	3,8	" "
Roths Meer . . . . .	4,3	"	4,5	" "
Todtes Meer . . . . .	22,3	"	23,0	" "
Salzsee von Utah . . . . .	13,67	"		(Basset)
Salzsee von Katwel . . . . .	31,33	"		(Pappe)

## Zusammensetzung von Meerwasser.

	Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee nach Pfaff	Nordsee, Durchschnitt von sieben Stellen	Atlantischer Ocean, Durchschnitt von drei Stellen	Stiller Ocean, Mittel nach Bibra	Mitteländisches Meer, Durchschnitt von drei Stellen	Todtes Meer, Durchschnitt von fünf Stellen
Dichte . . . . .		1,016	1,016	1,026	1,028	1,026	1,026	
Feste Salzmasse, Prozent	0,63	1,77	1,77	3,31	3,63	3,50	3,37	22,30
Wasser, Prozent . . . .	99,37	98,23	98,23	96,69	96,37	96,50	96,63	77,70
Die feste Salzmasse enthält Prozent:								
Chlornatrium . . . . .	58,25	79,39	84,70	78,04	77,03	73,96	77,07	36,55
Chlorkalium . . . . .	1,27	1,07	—	2,09	3,89	—	2,48	4,57
Chlorcalcium . . . . .	—	—	—	0,20	—	—	—	11,38
Chlormagnesium . . . .	10,00	7,38	9,73	8,81	7,86	13,19	8,76	45,20
Bromnatrium . . . . .	—	0,03	—	0,28	1,30	1,01	0,49	0,85
Brommagnesium . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Calciumsulfat . . . . .	7,78	0,60	0,13	3,82	4,63	4,63	2,76	0,45
Magnesiumsulfat . . . .	19,68	8,32	4,96	6,58	5,29	3,18	8,34	—
Kaliumsulfat . . . . .	—	—	—	—	—	3,85	—	—
Calciumkarbonat . . . .	—	—	0,40	—	—	—	—	—
Magnesiumkarbonat . . .	3,02	3,21	0,08	0,18	—	—	0,10	—
Stickstoff und bituminöse Substanzen . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1,00

Auch Au und Ag ist im Meerwasser nachgewiesen worden.

## Zusammensetzung von Steinsalz.

	Deutschland								Spanien
	Stassfurt <sup>1)</sup>		Ino- wraz- law <sup>2)</sup>	Schwä- bisch- Hall <sup>4)</sup>	Berchtesgaden <sup>5)</sup>		Vic <sup>6)</sup>		Car- dona <sup>7)</sup>
					weiss	gelb	hellgrau	grau	
Chlornatrium .	94,57	97,55 <sup>2)</sup>	96,439	99,63	99,85	99,92	97,80	90,30	97,871
Chlorkalium .	—	—	—	0,09	Spur	—	—	—	—
Chlorcalcium .	—	—	—	0,28	Spur	—	—	5,00	0,138
Chlormagne- sium . . . . .	0,97	—	—	—	0,15	0,07	—	—	0,138
Natriumsulfat .	—	0,43	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat .	—	—	—	—	—	—	—	2,00	—
Calciumsulfat .	0,89	1,01	0,821	—	—	—	0,30	—	0,880
Magnesium- sulfat . . . . .	—	0,23	0,069	—	—	—	—	—	—
Unlösliches . .	3,25	—	2,533	—	—	—	1,90	—	0,850
Wasser . . . .	0,22	0,30	0,128	—	—	—	—	0,70	0,123
	99,90	99,52	100,000	100,00	100,00	99,99	100,00	98,00	100,000

<sup>1)</sup> Würtz II. 2. 1511. — <sup>2)</sup> Ochsenius. — <sup>3)</sup> Jurisch. — <sup>4)</sup> Bischof.  
<sup>5)</sup> Wagner und Gauthier.



	Oesterreich					Frankreich		England	
	Wieliczka <sup>1)</sup>			Hall in Tirol <sup>2)</sup>	Hall- statt <sup>3)</sup> (Knister- salz)	Dombasle- Varangéville <sup>4)</sup>		North- wich <sup>5)</sup>	Che- shire <sup>6)</sup>
	Grünsalz	Szybi- ker Salz							
Chlornatrium .	90,23	92,017	97,901	91,78	98,14	93,836	91,48	98,047	98,30
Chlorcalcium .	—	—	—	—	—	0,048	1,82	0,130	—
Chlormagne- sium . . . .	0,45	—	—	0,09	—	0,093	—	0,166	0,05
Natriumsulfat .	—	0,059	0,039	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat .	1,35	—	—	1,35	—	—	—	—	—
Calciumsulfat .	0,72	1,506	1,010	1,19	1,86	3,070	3,25	0,408	1,65
Magnesium- sulfat . . . .	0,61	0,030	0,052	1,21	—	—	—	—	—
Unlösliches . .	5,88	4,974	0,719	2,49	—	2,740	2,52	1,050	—
Organische Substanz . . .	—	0,346	0,048	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . .	0,86	1,068	0,231	1,89	—	0,200	1,14	0,199	—
	100,10	100,000	100,000	100,00	100,00	100,017	100,21	100,000	100,00

<sup>1)</sup> Stolba; Jurisch. — <sup>2)</sup> Stolba. — <sup>3)</sup> Bischof. — <sup>4)</sup> Wagner und Gauthier; Huet. — <sup>5)</sup> Wagner und Gauthier. — <sup>6)</sup> Würtz.

Vollständige Analysen von Meer- und Seewässern sind ausgeführt worden von Frankland und Armstrong (Rivers Pollution Commission, 6. Bericht, London 1874), von Forchhammer, Struve und Göbel, Calamai, Usiglio, Bibra, Basset, Pappe und Richmond, Kühl u. A. Siehe Sorel in Frémy's Encycl. 5. 357; Lunge und Naville, 2. 28; E. Pfeiffer, Kaliindustrie 1887. 51; F. Fischer, Technol. S. 387.

Bildung. Na wird von trockenem Cl auch bei Schmelz-T. nicht angegriffen (Wanklyn, Ch. N. 20. 271; J. 1869. 252) und behält bei bedeutender Kälte ( $-80^{\circ}$ ) selbst in flüssigem Cl seinen Glanz (Donny und Mareska, C. r. 20. 817; A. 56. 160). Trockenem HCl wirkt erst nach Wochen ein unter Bildung eines violettgrauen Ueberzuges (Cohen, C. N. 54. 17; Ch. C. 1887. 55). Vergl. die Eigenschaften des Metalls.

Darstellung. Sehr reines NaCl erhält man durch Neutralisation von HCl mit reinem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Verdampfen der Lsg. Das aus den natürlichen Vorkommen gewonnene NaCl ist indessen für alle technischen Verwendungen und als Speisesalz vollkommen brauchbar. Das Steinsalz kann für viele technische Zwecke ohne weitere Reinigung verwendet werden; sind Beimengungen, wie Thon, Anhydrit etc. abzuschneiden, so wird es zu einer Soole gelöst, die man in gleicher Weise wie die natürlichen Soolen verarbeitet. Die letzteren enthalten ausser NaCl auch beträchtliche Mengen von K-, Ca-, Mg-Salzen, an Cl und  $\text{SO}_4$  gebunden, ferner  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , organische Substanz, in sehr geringer Menge Phosphorsäure, Br, J, sicher auch Cs, Rb, Tl. Man trennt die Verunreinigungen von dem NaCl durch Kryst. während eines Siedeprozesses, der so geleitet wird, dass vor dem Krystallisiren des NaCl ein Theil der anderen Salze (die schwerer lösl.) als Schaum und Pfannenstein (besonders ein Doppelsalz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$ )

## Zusammensetzung von Soolquellen.

	Hin- über	Heine					Zwin- ger	Heine	Liebig			Pfann- kuch
		Halle, Gutjahr- brunnen	Schöne- beck	Dürren- berg	Halle, Hacke- brunnen	Köen			Soden	Krenz- nach	Salz- hausen	
	Lüne- burg					Obere Quelle	Untere Quelle	Artern				Roden- berg
Chlornatrium . . . .	24,665	17,718	10,404	7,539	7,356	4,343	2,741	2,506	2,449	1,475	1,415	0,943
Chlorkalium . . . .	—	0,166	—	—	0,162	—	—	Spur	—	0,037	0,006	0,009
Chlorcalcium . . . .	—	0,134	—	—	0,172	—	—	0,203	—	—	0,261	—
Chlormagnesium . . .	0,127	0,403	0,073	0,125	0,467	—	—	0,085	0,061	—	0,023	0,080
Kaliumsulfat . . . .	0,088	—	0,148	0,083	—	0,031	0,030	—	0,053	—	—	—
Natriumsulfat . . . .	—	—	—	—	—	0,028	0,141	—	—	—	—	0,036
Calciumsulfat . . . .	0,341	0,466	0,284	0,568	0,266	0,438	0,334	0,005	0,429	0,011	—	0,222
Magnesiumsulfat . . .	0,245	—	0,130	0,054	—	0,103	0,076	—	0,009	—	—	—
Calciumkarbonat . . .	0,007	—	0,049	0,013	—	0,014	0,021	0,150	0,005	0,126	0,003	0,018
Magnesiumkarbonat . .	—	—	0,006	0,002	—	—	—	0,048	—	0,024	0,001	—
Eisenoxydalkarbonat .	0,004	—	0,003	—	—	—	—	0,004	—	0,004	0,005	—
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	0,001	—	0,001	0,001	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	0,001	—
Kieseläure . . . . .	0,003	—	0,002	0,002	—	—	—	0,007	—	0,004	0,013	—
Organische Substanz . .	—	—	0,001	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur
Verdampfungsrück- stand . . . . .	25,427	18,890	11,100	8,387	8,423	4,958	3,344	3,008	3,006	1,681	1,728	1,171
Kohlensäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,162	—	0,211	—	0,027
Wasser . . . . .	74,573	81,110	88,900	91,613	91,577	95,042	96,656	96,830	96,994	98,108	98,272	98,802
												99,091



ausgeschieden wird (Stören) und die übrigen Verunreinigungen während der Krystallisation von NaCl in der Mutterlauge bleiben (Soggen). Das so gewonnene NaCl ist noch gelblich gefärbt und wird zur Reinigung mit Siedesoole ausgewaschen. Zur Mutterlauge gibt man neue Soole und wiederholt den Prozess. Schwache Soolen werden in Gradirwerken konz., in denen die Soole durch hohe Schichten von Schwarzdornzweigen in Tropfen herabrieselt, wegen der bedeutenden Oberflächenvergrößerung verdunstet dann das Wasser schnell. Gleichzeitig findet eine chemische Veränderung der Lsg. statt, und an den Zweigen setzen sich weisse Krusten ab, der Dornstein, wesentlich aus  $\text{CaCO}_3$ , Eisenoxydhydrat und namentlich Gips bestehend. Wird der Soole ein Salz zugesetzt, das löslicher als NaCl und zugleich unschädlich ist (am besten  $\text{CaCl}_2$ ), so fällt in der Hitze und bei geeigneter Konzentration NaCl aus. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge wird das Verfahren wiederholt (Hazlehurst, B. 18. 418c). Aus dem Meerwasser gewinnt man NaCl durch zweckmässig geleitete natürliche Verdunstung. Wenn die Konzentration = 25° Bé., sind  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$  vollkommen abgeschieden (die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4$  ist in einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  bedeutend vermindert), darauf beginnt die Krystallisation von NaCl, dessen letzte Antheile oft Mg-Salze enthalten; man treibt deswegen die Konzentration nicht weiter als bis 30° Bé.

#### Zusammensetzung von Sudsalzen.

	Schönebeck <sup>1)</sup>		Halle <sup>1)</sup>	Dürrenberg <sup>1)</sup>	Salz in Mecklenburg <sup>2)</sup>		Friedrichshall <sup>2)</sup>	Rottenmünster <sup>2)</sup>	Schwäbisch-Hall <sup>2)</sup>	Dienze <sup>2)</sup>
	weiss	gelb	Mittelsalz	Mittelsalz	Buttersalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Feinsalz	Mittelsalz
Chlornatrium	95,042	90,605	96,28	96,061	93,79	90,75	92,19	96,31	98,900	90,50
Chlorkalium	—	—	—	—	0,89	1,00	—	—	—	—
Chlorealcium	—	—	—	—	0,26	0,99	—	—	—	—
Chlormagnesium . . . .	0,080	1,812	0,21	0,213	0,14	0,60	—	—	—	—
Kaliumsulfat	0,414	1,731	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriumsulfat	—	—	—	—	—	—	0,01	0,07	0,005	1,50
Calciumsulfat	0,732	0,440	0,03	1,277	1,44	0,59	0,82	1,73	0,490	—
Magnesiumsulfat . . .	0,471	1,352	0,09	0,279	—	—	—	—	—	0,40
Calciumkarbonat . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,08	—	—
Magnesiumkarbonat . .	—	—	0,02	—	—	—	—	—	0,005	—
Unlösliches . . . .	—	—	0,02	0,015	—	—	—	—	—	0,60
Wasser . . . .	2,901	4,060	1,90	2,115	3,48	6,07	6,97	1,82	0,600	7,00
	99,640	100,000	98,55	99,960	100,00	100,00	99,99	100,01	100,000	100,00

<sup>1)</sup> Heine. — <sup>2)</sup> Aus Lunge und Naville 2. 59 und aus Frémy, Encycl. 5. 408 entlehnt.

Zur Reinigung des gewöhnlichen NaCl versetzt man die heisse Lsg. desselben mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , neutralisirt überschüssiges Natron mit HCl und

lässt erkalten. Die Mg- und Ca-Salze fallen sofort als Karbonate nieder; aus der Lsg. kryst. allein NaCl (Fuchs, Kastn. 7. 409; Wittstein, Rep. Pharm. 65. 361). NaCl ist in konz. HCl fast unlösl. und fällt beim Sättigen seiner Lsg. mit HCl sehr rein in kleinen Kryst. (Stas, Atomg. u. Proport. 270; Roscoe-Schorlemmer II. 1879. 93).

**Eigenschaften.** Glasartig durchsichtige oder durchscheinende trübe Würfel; an der Oberfläche der verdunstenden Flüss. kryst. dieselben zu vierseitigen, innen hohlen und treppenförmigen Pyramiden zusammen. Würfel von trüber Farbe entstehen an der Oberfläche von Lsgn., die durchsichtigen am Boden des Gefässes (Fr. Mohr, P. A. 135. 667; Ch. C. 1871. 270). In anderen Formen des regulären Systems tritt NaCl nur gelegentlich auf; bei Gegenwart von Harnstoff, Borsäure, Aetznatron etc. kryst. es in Octaëdern; einmal sind Hexakisoctaëder beobachtet (Knop, A. 127. 68; J. 1863. 179; Gmelin-Kraut II. 1. 215), die übrigen Formen des regulären Systems bei Krystallisationen neben weinsäuren Antimonoxydsalzen (Traube, Jahrb. f. Min. 1892. II. 163). Härte 2,5. Steinsalz ist zuweilen intensiv blau gefärbt; nach Wittgen und Precht (B. 16. 1454) liegt hier eine optische Erscheinung vor; die Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{Cl}$  ist jedenfalls ausgeschlossen. NaCl schmilzt in Rothglühhitze (772 oder 776°) (Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273), 851° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079) und beginnt schon bei dieser T. zu verdampfen (H. Rose, P. A. 31. 133; Mitscherlich, J. pr. 83. 485; Mulder, Fr. 6. 217). Das schnell kryst. NaCl schliesst  $\text{H}_2\text{O}$  ein und verknistert daher beim Erhitzen. Nach dem Schmelzen erstarrt unreines NaCl krystallisch, reines mit ebener Oberfläche und glänzendem Bruch (Karsten). Reagirt neutral und schmeckt rein salzig. SG. nach:

Quincke	Schröder	Deville	Stolba
2,16 bei 0°	2,157	2,204	2,162
	bez. auf $\text{H}_2\text{O}$ von 3,9°		bei 16°
Clarke (Const. of nat. P. I. 1873/76)		Retgers (Ch. C. 1889. I. 737)	
2,05 bis 2,15		2,167 bei 17°	

nach dem Schmelzen, wenn rasch abgekühlt, 2,125, wenn langsam, 2,150 (Stas), beim S. 1,612 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). SG. von kryst. Steinsalz: nach Hunt 2,135; Deville (C. r. 40. 769; J. 1855. 14) 2,195, bez. auf  $\text{H}_2\text{O}$  von 4°, Rüdorff (B. 12. 151) 2,137, bei vielen anderen Bestimmungen differiren die Werthe zwischen 2,145 und 2,24.

In reinem Zustande ist NaCl schwach hygroskopisch (Stas); es nimmt an feuchter Luft 0,5 bis 0,6%  $\text{H}_2\text{O}$  auf; ebenso verhält sich die ges. Lsg. (Fehling). Dagegen ändert geglähtes NaCl an feuchter Luft sein Gewicht nicht (Karsten, Salinenkunde 1874. [2] 38).



Löslichkeit in 100 Thln. H<sub>2</sub>O.

Raupenstrauch (A. W. 92. [2] 470)

1. Methode		2. Methode	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0,5	35,575	0,5	35,610
4,1	35,646	0,7	35,637
9,0	35,651	4,2	35,607
17,6	35,750	10,5	35,699
44,5	36,506	35,6	36,251
55,7	36,887	65,2	37,292
69,2	37,503		

## Löslichkeitsgleichung

(aus den nach der ersten Methode gefundenen Zahlen berechnet):

$$S = 35,575 + 0,0088588(t-0,5) + 0,00027955(t-0,5)^2.$$

de Coppet (A. ch. [5] 30. 426)				André (J. pr. 137. 465)			
				1. Methode		2. Methode	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
-14,0	32,5	38,55	36,52	Aus Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dargestellt			
-13,8	32,15	44,75	36,64	0,1	35,624	0,0	35,633
-6,25	34,22	52,5	37,04	3,78	35,625	4,8	35,622
-5,95	34,17	55,0	36,99	10,2	35,677	10,8	35,682
0,0	35,6	59,75	37,31	40,3	36,323		
3,6	35,79	71,3	37,96	59,1	37,010		
5,3	35,94	74,45	37,96				
14,45	35,94	82,05	38,41	Aus Steinsalz			
15,6	35,76	86,7	38,47	10,2	35,680	4,6	35,645
20,85	35,63	93,65	38,90	21,7	35,840	10,1	35,712
25,45	35,90	101,7	40,76	28,85	36,008	22,0	35,865
				40,3	36,303	28,9	35,986
				49,6	36,633	30,8	36,060
				60,2	37,072	40,0	36,325
				72,0	37,593	39,6	36,320
						49,64	36,670
						60,07	37,046
						72,05	37,598
						80,9	38,050

## Löslichkeitsgleichung:

$$S = 34,359 + 0,0527t, \text{ gilt bis } t = 20.$$

## Löslichkeitsgleichung:

$$S = 35,63 + 0,007889(t-4) + 0,0003113(t-4)^2.$$

Frühere Untersuchungen: Gay-Lussac (A. ch. 11. 310), Unger (J. pr. 8. 285), Kopp (A. 34. 260), Fehling (A. 77. 382; J. 1851. 334), Mulder (Scheik. Verh. 1864. 37), Nordenskjöld (P. A. 136. 315), Poggiale (A. ch. [3] 8. 469), Möller (P. A. 117. 386; J. 1862. 11). Löslichkeitsgleichungen berechneten noch Nordenskjöld:  $\text{Log } S = -0,4484 + 0,0105 \left(\frac{t}{100}\right) + 0,0319 \left(\frac{t}{100}\right)^2$ , Kopp:  $S = 35,48 + 0,024748t - 0,0001000t^2 + 0,0000026555t^3$  (Gay-Lussac, Karsten).

Durch bedeutenden Druck (20 und 40 Atmosphären) wird die Löslichkeit erhöht (Möller).

SG. von NaCl-Lsgn. bei 15° und dem Prozentgehalt:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,0073	1,0145	1,0217	1,0290	1,0362	1,0437	1,0511	1,0585	1,0659
10	11	12	13	14	15	16	17	18
1,0734	1,0810	1,0886	1,0962	1,1038	1,1115	1,1194	1,1273	1,1352
19	20	21	22	23	24	25	26	
1,1432	1,1511	1,1593	1,1676	1,1758	1,1840	1,1923	1,2010	

(Gerlach, Fr. 8. 279),

andere Bestimmungen von Andreae (J. pr. 138. 312), Francoeur, Berthelot (B. 6. 1313) etc. (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 208), Karsten (Karsten's und v. Dechen's Arch. f. Miner. u. Hüttenkunde 20. 3; daselbst auch Untersuchungen über die anderen physik. Eigenschaften der Lsgn.), Kremers (P. A. 95. 110; J. 1855. 294), Schiff (A. 108. 326; J. 1858. 37). Die Abhängigkeit des Vol. einer bei t° ges. Lsg. von der T. wird nach Andreae (J. pr. 138. 305) durch die Gleichung:  $V_t = V_1(1 + 0,0004444[t' - t] + 0,000000978[t' - t]^2)$  wiedergegeben; die Aenderung der D. durch die Gleichung:  $D' = D - 0,000434(t' - t) + 0,00000017(t' - t)^2$ . Die Ausdehnung durch Erwärmen erfolgt in einem mit dem Salzgehalt steigenden Grade (Karsten l. c.), siehe auch Maignac (A. ph. nat. [N. P.] 39. 217; A. Suppl. 8. 335). Ueber die Kompressibilität von NaCl-Lsgn. siehe Schumann (P. A. [2] 31. 14; B. 20. 275c), vergl. auch Röntgen und Schneider (P. A. [2] 31. 1000; B. 20. 496c). Sied. der Lsgn. (Karsten):

%	5	10	15	20	25	26	27	28	29
T.	101,1	102,38	103,83	105,46	107,27	107,65	108,4	108,43	108,83

Sied. der ges. Lsg. 109° (Kremers), 109,6° (Droop Richmond):

%	7,6	11,0	14,9	16,1	18,8	22,3	24,0	26,0	28,7
T.	102,2	103,0	104,2	104,8	106,1	107,1	107,7	108,7	109,5

(Droop Richmond, Analyst. 18. 142; Ch. C. 1893. [2] 138. Ueber Sied. übersättigter Lsgn. siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 208).

Aus den Lsgn. von NaCl entstehen nur gelegentlich kryst. Hydrate. Bevan (Ch. N. 35. 17; Ch. C. 1877. 243) erhielt aus der Lsg. von NaCl in heissem HCl (in welchem NaCl etwas lösl.) beim Abkühlen lange Krystallnadeln mit 5,48% H<sub>2</sub>O, die bald in Würfel von gewöhnlichem wasserfreien NaCl zerfielen. Eine wässrige Lsg. der Zusammensetzung NaCl + 10H<sub>2</sub>O erstarrt bei -23° zu einer festen Masse von genau der gleichen Zusammensetzung (Guthrie, Phil. Mag. 1875. 1; Mendelejeff, B. 8. 540). Am leichtesten entsteht das Hydrat NaCl + 2H<sub>2</sub>O aus der ges. Lsg. bei -10° (Lowitz, Cr. A. 1793 [1] 314; Fuchs, K. Arch. 7. 407) oder bei -5° (Nölle, A. 2. 93). Auch bei gewöhnlicher T. kryst. aus der durch Verdunsten konz. Lsg. kleine Tafeln dieses Hydrats, die sich aber schnell in Würfel des H<sub>2</sub>O-freien Salzes umwandeln (Ehrenberg, P. A. 36. 240; Frankenheim, P. A. 37. 638). Nach Mitscherlich (P. A. 17. 385) kommt dieses Hydrat in grossen, wasserhellen, monoklinen Säulen vor, die mit den entsprechenden Hydraten von NaBr und NaJ isomorph sind. Die Kryst. verwittern an der Luft oberhalb -10° und zerfliessen bei 0°;



durch die geringste Erschütterung werden sie undurchsichtig und lassen dann die Zusammensetzung aus kleinen Würfeln erkennen (Marx, Schw. J. 49. 161; vergl. de Coppet, C. r. 74. 328; Bl. [2] 17. 201).

Der Gefrierpunkt verd. Lsgn. (höchstens 10 g auf 100 g  $H_2O$ ) ist von der Konzentration abhängig und erniedrigt sich proportional der gelösten Menge Salz, und zwar für 1 g Salz etwa um  $0,6^\circ$  (Raoult, C. r. 98. 510),  $0,649^\circ$  (Rosetti); bei konz. Lsgn. dagegen ist die Gefrierpunktserniedrigung proportional der Menge  $NaCl + 2H_2O$  und zwar für 1 g dieses Hydrats  $0,342^\circ$  (Rüdorff, P. A. 114. 63; J. 1861. 56). Nach de Coppet (A. ch. [4] 25. 509) nimmt die Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $NaCl$  oder  $NaCl + 2H_2O$  mit wachsender Konzentration zu in der Weise, dass die Gefrierpunktserniedrigung nicht proportional der Salzmenge ist, sondern bei einem Gehalt der Lsg. von:

5	10	15	17,5 g $NaCl$ auf 100 g $H_2O$
$= 0,580$	0,610	0,647	$0,654^\circ$ für 1 g $NaCl$
0,348	0,354	0,363	$0,361^\circ$ für 1 g $NaCl + 2H_2O$
20	21,87	29,16	31,24 g $NaCl$ auf 100 g $H_2O$
$= 0,680$	0,688	0,731	$0,775^\circ$ für 1 g $NaCl$
0,369	0,369	0,373	$0,378^\circ$ für 1 g $NaCl + 2H_2O$ .

Hieraus schliesst de Coppet, dass in diesen Lsgn. neben  $NaCl$  auch  $NaCl + 2H_2O$  oder andere Hydrate zugegen sind. Gefrierpunkt der ges. Lsg.  $-21^\circ$ . Dieselbe T. wird auch durch Vermischen von 100 Thln. Schnee von  $-1^\circ$  mit 32 Thln.  $NaCl$  erreicht (Rüdorff, P. A. 114. 79, 122, 337; J. 1864. 94). Vergl. auch Gmelin-Kraut II. 1. 208). Beim Vermischen von 36 Thln. Salz mit 100 Thln.  $H_2O$  sinkt die T. nach Rüdorff (B. 2. 68; J. 1869. 57) von  $12,6^\circ$  auf  $10,1^\circ$ , von 20 Thln.  $NaCl$  mit 80 Thln.  $H_2O$  von 18 auf  $16^\circ$  (Bischof, W. J. 1864. 210), von  $NaCl$  mit gleich viel  $H_2O$  um  $3,8^\circ$  (Hanamann, Pharm. Viertelj. 13. 7).

In Säuren ist  $NaCl$  um so weniger lösl., je konzentrierter jene sind; mässig verd.  $H_2SO_4$  oder konz.  $HNO_3$  fällen es aus der ges. Lsg. (Karsten, Phil. d. Chem. 1843. 169). Gasförmiges  $HCl$  schlägt es ebenfalls fast vollständig nieder (Margueritte, C. r. 43. 50; J. 1856. 113; Reinsch, W. J. 1862. 223). Die Löslichkeit in wässrigem  $HCl$  nimmt mit wachsender Stärke der Säure ab und zwar in der Weise, dass die Summe der Äquivalente von  $NaCl$  und  $HCl$ , die in einer Lsg. enthalten sind, annähernd konstant ist; von dieser Regel sind die konz. Lsgn. ausgenommen (Engel, C. r. 102. 620; Ch. C. 1886. 340; vergl. auch Jeannel, C. r. 103. 383). Nach Ditte (A. ch. [5] 22. 564) ist  $NaCl$  in 60%  $HCl$  nicht lösl. Ueber die Eigenschaften und das Verhalten gemeinschaftlicher Lsgn. von  $NaCl$ : 1. mit  $NaOH$  siehe Berthelot (C. r. 76. 1111); Kolb (Gmelin-Kraut II. 1. 211); 2. mit  $KCl$  siehe Karsten (Phil. d. Chem. 1843. 87); v. Hauer (J. pr. 103. 119); Rüdorff (P. A. 148. 464); Gmelin-Kraut (II. 1. 228); Étard (C. r. 109. 740; Ch. C. 1890. [1] 155); Schönach (Wien. Arch. 1879. 236; Ch. C. 1880. 20); Berthelot (A. ch. [5] 29. 316), Eigenschaften einer Schmelzmischung von  $KCl$  und  $NaCl$ ; 3. mit  $KNO_3$  siehe Hanamann (Pharm. Viertelj. 13. 10); Winkelmann (P. A. 149. 492); Longchamps (D. 117. 452); Page und Knightley (Soc. [2] 10. 566 etc.; Gmelin-Kraut II. 1. 231); 4. mit  $KClO_3$  siehe Margueritte (C. r. 38. 304; J. 1854. 281); Gladstone (Soc. 15. 302; J. 1862. 14; Gmelin-Kraut I. c.); 5. mit  $K_2SO_4$  Precht und Wittgen (B. 15. 1666).

In starkem Alk. ist NaCl sehr wösl.; die Löslichkeit steigt im übrigen proportional der T.: bei 15° lösen 100 Thle. Alk. von:

10	20	30	40	50	60	80 Gewichtsprozent
28,53	22,55	17,51	13,25	9,77	5,93	1,22 Thle. NaCl

(Schiff, A. 118. 365; J. 1861).

100 Thle. Alk. von 95,5 Gewichtsprozent lösen bei 15° 0,174, bei 77,2° 0,171 Thle. NaCl (R. Wagner, A. 64. 293; J. 1847 48. 394). Ueber den Einfluss der T. auf die Löslichkeit von NaCl in Alk. siehe Gerardin (A. ch. [4] 5. 146; J. 1865. 64); Wagner (l. c.).

NaCl verschluckt unter Druck viel  $\text{NH}_3$  und schwillt dabei auf: Joannis (C. r. 112. 337; Ch. C. 1891. [1] 694) fand ein Produkt zusammengesetzt:  $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ ; die Dissociationstension ist bei  $-24^\circ$  777 mm, bei  $-7^\circ$  2130 mm (?). Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,394$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 23,0 (Doumer, C. r. 110. 40). Die Brechungsindices der wässrigen Lsgn. wachsender Konzentration werden angeblich durch eine 2mal gebrochene Gerade dargestellt, deren Knicke bei der Konzentration  $\text{NaCl} + 30\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl} + 15\text{H}_2\text{O}$  und den zugehörigen Brechungsindices 1,3528 und 1,3686 liegen (Bary, C. r. 114. 827; Ch. C. 1892. [1] 769). Ueber den Brechungsexponenten der Lsg. für verschiedene Lichtstrahlen siehe van der Willigen (Landolt und Börnstein, Physik.-chem. Tab. 212). Elektrische Leitungsfähigkeit, bezogen auf die von Hg = 1, ist  $8660 \cdot 10^{-8}$  (Braun, B. 7. 960; P. A. 154. 161). Die elektrische Leitungsfähigkeit des kryst. NaCl ist in den verschiedenen Richtungen im Kryst. verschieden und zwar in demselben Sinne, wie die Elastizität. Die Leitungsfähigkeit und der Elastizitätskoeffizient sind am grössten in der Richtung senkrecht zu  $\infty 0 \infty$ , am kleinsten senkrecht zu O (Braun, P. A. [2] 31. 855; B. 20. 495 c). Die Ueberführungszahl (Mass der Ionenbeweglichkeit) ist für das Anion in 1%iger Lsg. bei 20° = 0,608, bei 95° = 0,551 (Bein, P. A. [2] 46. 29). Spez. Wärme des festen NaCl zwischen 13 und 46° 0,213 (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289), zwischen 15 und 98° 0,21401 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243), von Steinsalz zwischen 13 und 45° 0,219 (Kopp l. c.). Spez. Wärme von Lsgn. der Zusammensetzung:  $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O} = 0,791$ ,  $\text{NaCl} + 50\text{H}_2\text{O} = 0,931$ ,  $\text{NaCl} + 200\text{H}_2\text{O} = 0,978$  bei 18° (J. Thomsen, P. A. 142. 337); von Lsgn., in denen auf 2 Aeq. NaCl:

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	
Spez. Wärme	0,8760	0,9280	0,9596	} bei 16 bis 20°.
Mol.-Wärme	891	1779	3566	
Spez. Wärme	0,8779	0,9304	0,9623	} bei 22 bis 25°.
Mol.-Wärme	893	1783	3577	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289; Strombeck, Ch. C. 1892. [2] 731).

Wärmeleitungsfähigkeit einer 33,3%igen Lsg. 1,737 (Winkelmann, P. A. 153. 481). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +97690 cal. Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und HCl (gelöst) +13740 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 150); nach Berthelot (A. ch. [5] 4. 31) +12600 cal., auch +13600 cal.



angegeben; sie ist von der T. in bedeutendem Grade abhängig (die Aenderung beträgt für 1° etwa 40 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 150, 316). Reaktionswärme:  $\text{HCl (fest)} + \text{NaOH (fest)} = \text{NaCl (fest)} + \text{H}_2\text{O (fest)} = + 32300 \text{ cal. (Berthelot)}$ . Lösungswärme  $-1180 \text{ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 184)}$ ,  $-1080 \text{ cal. (bei } 21^\circ \text{) (Berthelot, A. ch. [5] 4. 75)}$ . Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. wird durch die Gleichung:  $-1260 + 29,5 (t - 15) \text{ cal.}$  wiedergegeben (Berthelot, A. ch. [5] 29. 302). Die beim Verdünnen der Lsgn. entwickelte Wärme beträgt  $-50$  bis  $-700 \text{ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 108)}$ .

In seinem chemischen Verhalten gleicht NaCl dem KCl, ist aber im Allgemeinen leichter zersetzlich. Beim Schmelzen für sich, mit  $\text{SiO}_2$ , Kaolin, Kaolinhydrat verhält es sich wie KCl. Wasserfreier Thon, welcher 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, zersetzt 22% NaCl fast vollständig unter Cl-Entwicklung (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531); ebenso wirkt Borsäure bei Luftzutritt und heftigem Glühen (Delalande und Prudhomme, Bl. [2] 20. 74; H. Schulze, J. pr. 129. 407). Wasserdampf befördert alle diese Zersetzungen. In der Glühhitze machen aus NaCl Cl frei: in geringer Menge  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{SO}_3$  bei Gegenwart von O (wobei auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entsteht).  $\text{SO}_3$ , O und Wasserdampf erzeugen HCl nach:  $2\text{NaCl} + \text{SO}_3 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  (Hargreaves, Anwendung in der Sodafabrikation; siehe auch Schulze, J. pr. 129. 407). Aus einem Gemisch von 10 NaCl und 1  $\text{H}_2\text{O}$  wird von  $235^\circ$  an HCl ausgetrieben, aber erst bei  $500^\circ$  geht die Entwicklung regelmässig vor sich (Spring, B. 18. 345). Mit  $\text{FeSO}_4$  geröstet, entwickelt es reichlich Cl (Barreswil, J. Pharm. [3] 17. 443; J. 1850. 273). Br verdrängt bei gewöhnlicher T. aus NaCl allmählich 5,56% Cl, bei  $400^\circ$  7,16% (Potilitzin, B. 9. 1025; 12. 2370; Ch. C. 1876. 577). Schmelzendes NaCl wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  bis zu 15% in  $\text{Na}_2\text{S}$  übergeführt, bei Gegenwart von Wasserdampf geht die Zersetzung noch weiter (Kingzett, Soc. [2] 11. 456; Ch. C. 1873. 225; B. 6. 75). Die Lsg. erleidet durch viele Säuren Veränderungen, selbst  $\text{CO}_2$  zerlegt sie bei niedriger T. unter Atmosphärendruck (von allen Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden am leichtesten), es entweicht HCl und  $\text{NaHCO}_3$  fällt nieder (H. Müller, B. 3. 40; H. Schulz, B. 15. 2385). Auch die Karbonate von  $\text{NH}_3$ , K, Ca, Mg scheiden, namentlich beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  und unter Druck,  $\text{NaHCO}_3$  aus. PbO setzt sich mit NaCl (in Lsg.) in NaOH und  $\text{Pb(OH)Cl}$  um,  $\text{Ca(OH)}_2$  befördert die Zersetzung (Bachet, W. J. 1870. 176). Die letzteren Reaktionen sind Grundlage wichtiger technischer Prozesse (in der Ammoniaksodafabrikation). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 423); über Elektrolyse von NaCl siehe Naudin und Bidet (Bl. 40. 2; B. 16. 2278).

Nach Berthelot (A. ch. [5] 23. 99) ist die Existenz eines Hydrochlorids **NaCl, HCl** wahrscheinlich, denn NaCl absorbiert HCl (1 g in einer halben Stunde 1 ccm) (vergl. KCl).

Verwendung. NaCl dient zur Sodafabrikation, bei der Bereitung von Cl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , der Ag-Gewinnung (Amalgamation und Extraktionsverfahren nach Augustin), bei mehreren Prozessen der Cu-Gewinnung, zur Herstellung von Glasuren, zu Zwecken der Agrikultur und Viehzucht, in der Loh- und Weissgerberei, als Konservierungsmittel für Holz, Fleisch, als Nahrungsmittel etc.

**Natriumhypochlorit**,  $\text{NaOCl}$  findet sich in der Labarraque'schen Flüss., die durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in wässriges  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bereitet wird (Labarraque, J. chim. méd. 2. 165). In festem Zustande erhält man es, wenn man  $\text{Cl}$  zu gepulvertem trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mit sehr wenig  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet, leitet (Mayer und Schnidler, Repert. 31. 1). Eine Lsg. dieses Salzes bildet sich auch bei der Elektrolyse einer alkalischen Lsg. von  $\text{NaCl}$  (Andreoli, Patentbl. 11. 486; Ch. C. 1890. [2] 776). Die Lsg. entwickelt beim Kochen keinen  $\text{O}$ , dagegen führt durch die heisse Lsg. geleitete  $\text{CO}_2$  viel  $\text{O}$  fort (während in der Kälte  $\text{HClO}$  frei wird). Beim Fälln der Lsg. von Chlorkalk mit  $\text{NaHCO}_3$  entsteht in der Lsg. nicht  $\text{NaOCl}$ , sondern  $\text{HOCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , durch Umsetzung zwischen  $\text{NaOCl}$  und  $\text{NaHCO}_3$ . Beim Erwärmen dieser Lsg. entweicht  $\text{CO}_2$ , weil dann  $\text{HOCl}$  in  $\text{O}$  und  $\text{HCl}$  zerfällt und letzteres  $\text{CO}_2$  austreibt (Austen, Am. 11. 80; Ch. C. 1889. [2] 239). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{NaOCl}$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,454, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 33,9 (Raoult, C. r. 98. 509). Neutralisationswärme von  $\text{NaOH}$  (gelöst) und  $\text{HClO}$  (gelöst) + 9980 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 238). Reaktionswärme bei der Einwirkung von 2  $\text{Cl}$  auf 2  $\text{NaOH}$  (gelöst) 24650 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 125), + 25310 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 5. 337). Vergl. auch Kaliumhypochlorit.

**Natriumchlorit**,  $\text{NaClO}_2$  gleicht dem K-Salz völlig, zersetzt sich bei  $250^\circ$  in  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaClO}_3$  (Millon).

### Natriumchlorat.

$\text{NaClO}_3$ ; MG. 106,245; 100 Thle. enthalten 21,64 Na, 33,29 Cl, 45,07 O.

**Bildung und Darstellung.** Bildungsweisen wie bei  $\text{KClO}_3$ . Die für  $\text{KClO}_3$  gebräuchlichen Darstellungsweisen [ $\text{KOH} + \text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{KCl}$ ] eignen sich für das Na-Salz wegen seiner bedeutenden Löslichkeit wenig, doch wird von Schön (J. Pharm. Chim. [5] 27. 522, Ch. C. 1893. [2] 173 die Umsetzung von  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  mit einem Na-Salz empfohlen. Chenevix und Vauquelin übersättigten Lsgn. von  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{Cl}$ , erhitzen zum Sieden und trennten  $\text{NaClO}_3$  von  $\text{NaCl}$  durch Krystallisation, die durch Hinzufügen von Alk. erleichtert wird. Schlösing (C. r. 73. 1272) zersetzt siedende Chlorkalklg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und lässt  $\text{NaClO}_3$  auskryst., ohne Alk. zuzufügen. Vortheilhafter sind die folgenden Verfahren, welche auf doppelter Umsetzung zwischen  $\text{KClO}_3$  und einem Na-Salz beruhen: 1. Saures Natriumtartrat (aus Weinsäure und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bereitet) wird in heisser Lsg. durch  $\text{KClO}_3$  zersetzt und das beim Erkalten abgeschiedene saure Kaliumtartrat durch Filtriren beseitigt. Die Lsg. gibt beim Verdunsten  $\text{NaClO}_3$ ; zur Reinigung kryst. man das Salz aus Alk. um (Hopfer de l'Orme, Mag. Pharm. 33. 37; Wittstein, Repert. 63. 216; Böttger, A. 57. 138; Winckler, J. Ph. 18. 35; Bottomley, B. 15. 744). — 2. Man löst 3 Thle.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 3 Thle.  $\text{KClO}_3$  in 15 Thln. heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft zu einem dünnen Brei ein, den man mit 80%igem Alk. einen Tag in gelinder Wärme digerirt (das durch Umsetzung sich



bildende  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  ist in Alk. lösl.). Die abfiltr. Flüss. wird durch Dest. von Alk. befreit, mit dem gleichen Gewicht  $\text{H}_2\text{O}$  verd., mit 5 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, um Ammoniumkarbonat zu verflüchtigen. Der Rückstand wird wieder in dem doppelten Gewicht  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und zur Krystallisation eingedampft (Wittstein, Graham-Otto III. 1884. 321). Auch durch Kochen von  $\text{KClO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  kann  $\text{NaClO}_3$  erhalten werden. Zur Darstellung im Grossen empfiehlt Muspratt sein bei  $\text{KClO}_3$  beschriebenes Verfahren.  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  wird aber hier durch  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder ein Gemisch beider zersetzt, wobei Magnesia ausfällt. Neben  $\text{NaClO}_3$  bleibt auch etwas  $\text{NaCl}$  in der Lsg., das beim Eindampfen der Lsg. sich zuerst abscheidet, worauf beim Erkalten  $\text{NaClO}_3$  auskryst. Die als Nebenprodukt gebildete Magnesia ( $\text{MgO}$  oder  $\text{MgCO}_3$ ) wird in den Prozess zurückgeführt (Muspratt, D. 254. 47; Ch. C. 1884. 879). Eine von Lidoff und Tichomiroff (Ch. C. 1883. 21) vorgeschlagene Darstellungsweise, Elektrolyse von  $\text{NaCl}$ -Lsg. unter Anwendung einer Gramme'schen Maschine ist vorläufig noch ungeeignet; die Ausbeute an  $\text{NaClO}_3$  betrug bei der Elektrolyse einer ca. 33%igen Lsg. 3 bis 5%; bei Anwendung eines stärkeren Stroms und einer verdünnteren Lsg. (9 g  $\text{NaCl}$  auf 2500 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) auch nur ca. 25% (nach 32stündiger Elektrolyse) (vergl. auch  $\text{KClO}_3$ ).

Eigenschaften. Farblos, kryst. in tetartoëdrisch ausgebildeten Formen des regulären Systems, zirkulärpolarisirend, Drehungsvermögen für  $\alpha_D$  bei der T.  $18,3^\circ$   $3,104^\circ$  pro 1 mm Dicke (ca. 6,5mal schwächer als bei Quarz) (Guye, C. r. 108. 348; Ch. C. 1889. [1] 363; daselbst auch das Drehungsvermögen für andere Strahlen),  $\alpha_D = 3,16$  (Sohncke, P. A. [2] 3. 516). Die Würfel drehen links, alle Kryst. mit  $\infty\text{O}$ - und  $\frac{\text{O}}{2}$ -Flächen rechts (Rammelsberg, P. A. 90. 15; Marbach, P. A. 91. 482; J. 1854. 167; P. A. 94. 412; J. 1855. 143); über die Entstehung rechts drehender und links drehender Kryst. siehe P. A. 99. 451; J. 1856. 157; Jacobsen (P. A. 113. 498); Gernez (C. r. 66. 853). SG. 2,289 (Bödeker). Geschmack ein wenig stechend (Vauquelin). S.  $302^\circ$  (Carnelley, Soc. 33. 281); entwickelt beim Schmelzen O und Cl und hinterlässt einen alkalischen Rückstand (Wächter, J. pr. 39. 321); nach Schlösing wird es ohne bedeutenden O-Verlust in  $\text{NaClO}_4$  umgewandelt. Luftbeständig; Löslichkeit bei:

0	20	40	60	80	100	120°
81,9	99	123,5	147,1	175,6	232,6	333

(Kremers, P. A. 97. 4; J. 1856. 274).

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $12^\circ$  89,3 Thle.  $\text{NaClO}_3$  (Schlösing). Ueber die Löslichkeit eines Gemenges von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaClO}_3$  siehe C. r. 73. 1272. SG. der Lsgn. bei  $15^\circ$  und dem Prozentgehalt:

10	15	20	25	30	35
1,070	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282

(Kremers, P. A. 96. 68; J. 1855. 294; Gerlach, Fr. 8. 290). Sied. der ges. Lsg.  $132^\circ$  (in Folge Uebersättigung zuweilen  $135^\circ$ ) (Kremers). Bei  $16^\circ$  in 34 Thln. Alk. von 83% lösl. (Wittstein).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,216$ ; Molekularrefraktion

(u. M) 23,1. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +85400 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 10. 382). Neutralisationswärme von  $\text{HClO}_3$  (gelöst) und  $\text{NaOH}$  (gelöst) +13760 cal. (berechnet) (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 241), +13700 cal. (Berthelot l. c.); Lösungswärme bei  $10^\circ$  —5570 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 103). Bei dem Zerfall von  $\text{NaClO}_3$  in  $\text{NaCl}$  und  $3\text{O}$  werden 12300 cal. entwickelt. Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 372); Spring und Prost (Bl. [3] 1. 340; Ch. C. 1889. [1] 567). Mit  $\text{NaHSO}_3$  reagiert es nach:  $\text{NaClO}_3 + \text{NaHSO}_3 = \text{HClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{NaClO}_3 + 2\text{NaHSO}_3 = \text{HClO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$ . Die Lsg. beider Salze wirkt stark oxydirend, entfärbt Indigo und gibt mit Anilinsalzen Anilinschwarz (Prud'homme, D. 254. 226; Ch. C. 1884. 962).

Verwendung. Zur Erzeugung von Anilinschwarz.

**Natriumperchlorat**  $\text{NaClO}_4$ ; MG. 122,20; 100 Thle. enthalten 18,82 Na, 28,94 Cl, 62,24 O. Wird durch Sättigen von wässriger Ueberchlorsäure mit Natron erhalten (Serullas, A. ch. 46. 297); ferner aus  $\text{NaClO}_3$  durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  (Penny, A. 37. 203) oder Erhitzen (Schlösing). Aus dem beim Erhitzen von  $\text{NaClO}_3$  bleibenden Rückstande nimmt eine geringe Menge  $\text{H}_2\text{O}$  Natriumperchlorat auf,  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaClO}_3$  bleiben ungelöst. Zerfliessliche Blättchen (Serullas) oder Rhomboëder (Penny), nach Potilitzin (Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 21. [1] 258; Ch. C. 1890. [1] 570) bei gewöhnlicher T. lange, spitze Täfelchen (vielleicht rhombische Prismen) mit 1 Mol. Krystallwasser, oberhalb  $50^\circ$  in langen, rechtwinkeligen Prismen ohne  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierend. Beiderlei Krystalle sind luftbeständig; das erstere Salz gibt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder beim Erhitzen auf 45 bis  $50^\circ$  sein Krystallwasser ab; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich.  $\text{NaClO}_4$  gibt leicht übersättigte Lsgn., aus denen nach Hineinwerfen von Krystallfragmenten des wasserhaltigen oder des wasserfreien Salzes das erstere resp. das letztere abgeschieden wird. Löst sich auch in starkem Alk. leicht und wird durch Erhitzen, nicht aber durch  $\text{HCl}$  zersetzt.

Neutralisationswärme von  $\text{HClO}_4$  (gelöst) +  $\text{NaOH}$  (gelöst) = +14250 cal. (Berthelot), +14080 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 243), von  $\text{HClO}_4$  (gelöst) +  $2\text{NaOH}$  (gelöst) = +70 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +100200 cal. Reaktionswärme beim Zerfall in  $\text{NaCl}$  (fest) und  $2\text{O}_2$  —3000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 103; 27. 218).

## Natrium und Brom.

### Natriumbromid.

#### Bromnatrium.

$\text{NaBr}$ ; MG. 102,755; 100 Thle. enthalten 22,38 Na, 77,62 Br.

**Bildung und Darstellung.** Metallisches Na wird von Br selbst bei  $200^\circ$  noch nicht angegriffen (Merz und Weith, B. 6. 1518).



Dargestellt wird NaBr nach den bei KBr angegebenen Methoden (vergl. Mitscherlich, P. A. 17. 385; Henry, J. Pharm. 15. 54). Castelhaz (C. r. 70. 1050; J. 1870. 303) empfiehlt, verd.  $\text{NH}_3$ -Wasser mit Br zu sättigen, das entstandene  $\text{NH}_4\text{Br}$  umzukryst. (wobei anwesendes J in der Mutterlauge bleibt) und durch NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu zersetzen.

Eigenschaften. Aus einer über  $30^\circ$  warmen Lsg. kryst. das wasserfreie Salz in Würfeln (Mitscherlich) von mehr alkalischem als salzigem Geschmack (Henry) und neutraler Reaktion. S. 712 oder  $708^\circ$  (Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273),  $727^\circ$  (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079). Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme, bezogen auf die von  $\text{NaCl} = 1$ , 1,727 (Bunsen, A. 138. 263; J. 1866. 770). SG. 3,079 (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), 3,198 (Favre und Valson, C. r. 77. 579), 2,952 (Schiff, A. 108. 21; J. 1858. 11), bei  $0^\circ$  3,079, beim S. 2,448 (Quineke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). Löslichkeit:

Kremers (P. A. 97. 14; J. 1855. 274)		de Coppet (A. ch. [5] 30. 419)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	77,5	44,1	115,6	86,0	118,8
20	88,4	51,5	116,2	90,5	119,7
40	104,2	55,1	116,8	97,2	119,9
60	111,1	60,3	117,0	100,3	120,6
80	112,4	64,5	117,3	110,6	122,7
100	114,9	74,5	118,4	114,3	124,0
		80,5	118,6		

de Coppet berechnete aus seinen Zahlen die Interpolationsgleichung:  $S. = 110,34 + 0,1075t$ . Etard (C. r. 98. 1432; Ch. C. 1884. 584) fand die Löslichkeitsgleichungen:  $S. = 40 + 0,1746t$ , gültig für  $t = -20$  bis  $+40$ , und:  $S. = 52,3 + 0,0125t$  (?), für  $t = +40$  bis  $150^\circ$  geltend. Sied. der ges. Lsg.  $121^\circ$  (Kremers, P. A. 97. 14; J. 1856. 274). SG. der Lsgn. mit:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
1,040	1,080	1,125	1,174	1,226	1,281	1,344	1,410	1,483	1,565

(Kremers, P. A. 96. 63; 105. 369; Gerlach, Fr. 8. 285). Ueber Aenderungen des Vol. der Lsgn. siehe Kremers (P. A. 105. 360; J. 1858. 41). Ueber das Verhalten der Gemische von NaCl- und NaBr-Lsgn. siehe v. Hauer (A. W. 53. [2] 221; J. 98. 137; J. 1866. 58).

**NaBr + 2H<sub>2</sub>O** kryst. aus der ges. Lsg. bei gewöhnlicher T. in monoklinen Säulen (Mitscherlich). Luftbeständig, schmilzt bei  $50^\circ$ ,  $64,3^\circ$  (Panfiloff) unter Verlust des ganzen H<sub>2</sub>O. SG. 2,165 (Favre und Valson). Aus der Mutterlauge dieses Hydrates erhielt Panfiloff (J. Russ. phys.-chem. Gesellsch. [1] 25. 262; Ch. C. 1893. [2] 910) **NaBr + 5H<sub>2</sub>O** in Nadeln, S.  $-23,5^\circ$ .

Löslichkeit nach de Coppet (A. ch. [5] 30. 419):

T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
-21,3	71,00	25,1	94,48	40,5	106,4
-6,5	76,60	25,3	94,82	41,7	107,4
0,0	78,85	25,85	94,48	44,9	110,8
3,7	79,75	26,4	94,82	45,25	110,6
3,7	81,53	29,6	97,58	46,2	111,8
4,0	82,29	29,8	97,04	46,7	111,8
12,7	86,10	32,6	99,38	47,75	113,6
13,15	92,60	34,5	101,1	48,3	114,5
22,8	92,15	34,6	101,1	48,5	114,3
23,1	93,86	35,2	101,9	49,2	115,2
23,3	94,10	39,7	105,1	49,8	115,8
24,7	94,60	40,0	106,0		

Spez. Wärme von Lsgn., enthaltend 2 Aeq. NaBr auf:

	50	100	200 Aeq. H <sub>2</sub> O	} zwischen 20 bis 52°
	0,8092	0,8864	0,9388	
Mol.-Wärme	895	1778	3573	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen + 85770 cal., Neutralisationswärme von HBr und NaOH + 13750 cal., + 13600 cal. (Berthelot). Reaktionswärme: HBr (fest) + NaOH (fest) = NaBr (fest) + H<sub>2</sub>O (fest) + 34000 cal. (Berthelot). Lösungswärme von NaBr - 190 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 151. III. 232), - 290 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104). Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden Mol. Krystallwasser + 4520 cal. (J. Thomsen), + 4150 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 23. 96). Lösungswärme von NaBr + 2H<sub>2</sub>O - 4710 cal., - 4450 cal. (Berthelot).

NaBr schliesst sich in seinem chemischen Verhalten durchaus dem KBr an. Beim Glühen, selbst im O-Strom, bleibt es unverändert (H. Schulze, J. pr. 129. 419), bei sehr hoher T. wird es von Kieselsäure, Kaolin etc. zersetzt (wie KBr) (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531). Cl greift NaBr bei gewöhnlicher T. sehr langsam an; nach 36 Stunden sind 5,48% Br substituiert (Potilitzin, B. 12. 695, 697). Auch NaBr absorbiert HBr (1 g ca. 2,4 ccm HBr; wahrscheinlich bildet sich ein Bromhydrat, saures Bromid, Hydrobromid); aus dem Produkt entwickelt Hg H. Wärmetönung bei der Vereinigung von HBr und NaBr = HBr + mNaBr (fest) = + 10800 cal. (Berthelot).

**Natriumtribromid**, Mehrfachbromnatrium verhält sich wie die entsprechende K-Verbindung.

**Natriumhypobromit** NaBrO. Durch Vermischen von wenig Natronlauge mit Br entsteht eine Lsg. mit bleichender Kraft, die durch weiteren Zusatz von Br noch vermehrt wird, endlich aber verschwindet (infolge Bildung von Natriumbromat, Balard, J. pr. 4. 165). Gegenwart von freiem NaOH soll die Haltbarkeit der Hypobromitlsg. bedeutend erhöhen, so dass sich diese dann selbst beim Kochen



wenig verändert.  $\text{HCl}$  wirkt nach der Gleichung ein:  $3\text{NaBrO} + 3\text{NaBr} + 6\text{HCl} = 6\text{NaCl} + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Allen, D. 253. 48; Ch. C. 1884. 679). Zeigt im übrigen die Eigenschaften des Kaliumhypobromits.

**Natriumbromat**  $\text{NaBrO}_3$ . Bildung und Darstellung wie bei  $\text{KBrO}_3$ . Aus der Lsg. kryst. es oberhalb  $+4^\circ$  in kleinen, glänzenden,  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Kryst. des regulären Systems (in der tetraëdrischen Hemiëdrie) (wie  $\text{KBrO}_3$  und  $\text{NaClO}_3$ ; Löwig, Mitscherlich, Marbach, P. A. 94. 412; 99. 451). SG. 3,339, bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17,5^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67). Die Kryst. schmelzen beim Erhitzen, nach Carnelley und Williams (Soc. 37. 125) bei  $384^\circ$  und geben  $\text{O}$  ab, der Rückstand besteht aus  $\text{NaBr}$  (Löwig).

Löslichkeit bei:

5	10	15	20	25	30°
1,041	1,083	1,129	1,178	1,231	1,289

(Kremers, P. A. 96. 64; J. 1855. 295; Gerlach, Fr. 8. 290). Nach Löwig (Mag. Pharm. 33. 6) kryst.  $\text{NaBrO}_3$  unterhalb  $-4^\circ$  in Verbindung mit  $\text{H}_2\text{O}$  in langen, vierseitigen, an der Luft verwitternden Nadeln. Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,131$ . Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 20,7 (Doumer, C. r. 110. 41). Neutralisationswärme von  $\text{HBrO}_3$  (gelöst) und  $\text{NaOH}$  (gelöst)  $+13780$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 294).  $\text{Cl}$  wirkt auf die Lsg. von  $\text{NaBrO}_3$  bei Ausschluss des Lichtes unter Bildung von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$  und  $\text{Br}$  ein:  $5\text{NaBrO}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{NaCl} + 5\text{HBrO}_3 + \text{HClO}_3$ . Sekundär treten  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBrO}_3$  in Wechselwirkung. Bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft die Reaktion langsamer, ergibt aber wahrscheinlich dieselben Produkte (Potilitzin, Ch. C. 1887. 1218).

Eine Verbindung, die in der Zusammensetzung dem  $\text{NaBrO}_2$  nahekommt, gewöhnlich aber als Doppelverbindung,  $\text{NaBr}$  und  $\text{NaBrO}_3$  aufgefasst wird, ist von Marignac (A. Min. [5] 12. 61; J. 1857. 126) und Fritzsche (Petersb. Akad. Bull. 15. 273; J. 1857. 126) dargestellt worden. Sie entsteht, wenn man Natronlauge mit  $\text{Br}$  übersättigt, das überschüssige  $\text{Br}$  durch Aufkochen verjagt und erkalten lässt; es kryst. zuerst  $\text{NaBrO}_3$ , dann das Doppelsalz in langen monoklinen Nadeln. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es sich unter Ausscheidung von  $\text{NaBrO}_3$ , Alk. von 95% lässt einen Rückstand von 61,66%  $\text{NaBrO}_3$ ; bei  $100^\circ$  verliert es 8 bis 9,5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Zusammensetzung nach Marignac  $\text{NaBrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , nach Fritzsche  $2\text{NaBr}, 3\text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

## Natrium und Jod.

### Natriumjodid.

#### J o d n a t r i u m.

$\text{NaJ}$ ; MG. 149,535; 100 Thle. enthalten 15,38 Na, 84,62 J.

Bildung und Darstellung:  $\text{J}$  wirkt auch im geschmolzenen Zustande auf  $\text{Na}$  nur wenig ein (Merz und Weith, B. 6. 1518).

Darstellung wie KBr, doch wird es durch Glühen von  $\text{NaJO}_3$  nicht rein erhalten, überdies verflüchtigt sich dabei eine beträchtliche Menge J. Siehe auch Stephany (J. Ph. [3] 26. 450; J. 1854. 323). Nach Chiappe und Melesci (B. 9. 1127) bleibt bei Reduktion von  $\text{NaJO}_3$  mit Fe reines NaJ zurück.

Eigenschaften. Beim Eindampfen der Lsg. bei 40 bis 50° kryst. es in wasserfreien Würfeln (Mitscherlich), die bei höherer T. als KJ schmelzen (nach Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273, bei 628 bis 633°), nach V. Meyer und Riddle (B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079) bei 650° auch weniger leicht verdampfen (Gay-Lussac, Mohr, A. 21. 66). Die Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme ist, die von  $\text{NaCl} = 1$  gesetzt,  $= 2,36$  (Bunsen, A. 138. 263; J. 1866. 770). Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen, perlglänzenden Masse. SG. 3,45 (Filhol, J. 1847/48. 41); 3,654 (Favre und Valson, C. r. 77. 579). An feuchter Luft zerflüsslich.

Kremers (P. A. 97. 14; J. 1856. 274)		de Coppet (A. ch. [5] 30. 419)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	158,7	64,7	294,5	97,1	300,3
20	178,6	71,3	294,4	101,7	302,5
40	208,4	74,1	295,3	110,7	306,2
60	256,4	81,6	296,8	124,7	317,5
80	303	86,4	298,3	132,5	317,3
100	312,5	92,4	300,2	138,1	319,2
120	322,5				
140	333,3				

de Coppet berechnete aus den vorstehenden Zahlen die Interpolationsgleichung:  $S = 264,19 + 0,3978t$ . Die Löslichkeit kann nach Etard (C. r. 98. 1432) durch eine (bei  $t = 80^\circ$ ) gebrochene Linie dargestellt werden, deren Gleichungen lauten:  $S = 61,3 + 0,1712t$  (von 0 bis 80°) und  $S = 75 + 0,0258t$  (von 80 bis 160°). SG. der Lsgn. bei 15°:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	600°
1,040	1,082	1,128	1,179	1,234	1,294	1,360	1,432	1,510	1,60	1,70	1,81

(Kremers, P. A. 103. 67; 108. 20; J. 1858. 40; 1859. 48; Gerlach, Fr. 8. 285). Ueber die Volumveränderungen der Lsgn. zwischen 0 und 100° siehe Kremers (P. A. 108. 120; J. 1859. 49). Sied. der ges. Lsg. 141°.

Aus der wässrigen Lsg. kryst. bei gewöhnlicher T.:  $\text{NaJ} + 2\text{H}_2\text{O}$  in grossen, wasserhellen, monoklinen Säulen oder Tafeln (Mitscherlich, P. A. 17. 385), SG. 2,448 (Favre und Valson). Die Kryst. schmelzen bei gelinder Wärme (47,5°, Panfiloff) und hinterlassen NaJ. An der Luft verändern sie sich weniger schnell als das wasserfreie Salz, verwittern nur an trockener Luft und zerfliessen in mässig feuchter (Girault, J. Pharm. 27. 390). Löslichkeit: nach de Coppet (A. ch. [5] 30. 422); einige Zahlen nach Kremers und Dumas (Traité de Chim. VI. 228).



T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
-17,25	149,3	14,0	173,0	41,6	208,7
-5,4	155,2	20,55	179,3	45,15	216,1
0,0	158,7	25,9	185,7	50,3	228,4
3,15	162,6	29,6	190,2	55,5	242,6
4,95	163,7	36,6	200,6	60,0	256,4
12,5	173,7	40,0	208,3	64,55	275,4

Auch in Alk. lösl. Aus einer bei  $-17,25^{\circ}$  ges. Lsg. kryst. bei  $-14^{\circ}$   $\text{NaJ} + 5\text{H}_2\text{O}$ , von dem sich bei  $-15,2^{\circ}$  132,2 Thle. in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen (de Coppet l. c.). Geht beim Schmelzen (bei etwa  $-10^{\circ}$ ) in  $\text{NaJ} + 2\text{H}_2\text{O}$  über (Panfiloff, J. Russ. phys.-chem. Gesellsch. [1] 25. 262; Ch. C. 1893. [2] 910).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{NaJ}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,152° (Rüddorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20); für 1 g  $\text{NaJ}$ ,  $3\text{H}_2\text{O} = 0,170$  (de Coppet, A. ch. [4] 25. 506).

Spez. Wärme von Lsgn., enthaltend 2 Aeq.  $\text{NaJ}$  auf:

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	} bei 20 bis $51^{\circ}$
	0,7490	0,8499	0,9174	
Mol.-Wärme	899	1785	3578	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen + 69080 cal., Neutralisationswärme von  $\text{NaOH}$  (gelöst) und  $\text{HJ}$  (gelöst) + 13680 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 154); + 13600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104). Reaktionswärme:  $\text{HJ}$  (fest) +  $\text{NaOH}$  (fest) =  $\text{NaJ}$  (fest) +  $\text{H}_2\text{O}$  (fest) = + 32000 cal. (Berthelot l. c.). Lösungswärme für  $\text{NaJ}$  + 1220 cal. (J. Thomsen l. c. III. 232); + 1300 cal. (Berthelot); für  $\text{NaJ} + 2\text{H}_2\text{O}$  - 3980 cal. (Berthelot). Wärmetönung bei der Vereinigung von  $\text{NaJ}$  mit  $2\text{H}_2\text{O}$  + 5230 cal. (J. Thomsen); 5300 cal. (Berthelot).

$\text{NaJ}$  ist in seinen chemischen Eigenschaften dem  $\text{KJ}$  ähnlich, doch in der Hitze etwas leichter zersetzbar. Beim Schmelzen zersetzt es sich noch unterhalb Rothglut und in höherem Grade als  $\text{KJ}$ ; beim Glühen in feuchter Luft ist der Gewichtsverlust 0,05 bis 0,07. Der Einwirkung von Beimengungen, die in der Hitze zersetzend wirken, wie  $\text{SiO}_2$ , Kaolin unterliegt  $\text{NaJ}$  leichter als  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  und  $\text{KJ}$  (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531). Im O-Strom erh., gibt es  $\text{J}$  ab (wie  $\text{KJ}$ ) (H. Schulze, J. pr. 129. 419). Schon bei gewöhnlicher T. zersetzt es sich allmählich an der Luft; die Kryst. färben sich dabei rosa und enthalten dann  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Jodjodnatrium (Girault l. c.). Wird  $\text{NaJ}$  an der Luft mit Kohle geglüht, so geht es grösstentheils in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  über.

Durch Auflösen von  $\text{J}$  in wässrigem  $\text{NaJ}$  entsteht eine braune Flüss., jedenfalls Jodjodnatrium, die aber beim Abdampfen sehr leicht das aufgenommene  $\text{J}$  verliert.

## Natriumjodat.

$\text{NaJO}_3$ ; MG. 197,415; 100 Thle. enthalten 11,65 Na, 64,10 J, 24,25 O.

Kommt im Chilialpeter vor (Guyard, B. 7. 1040).

**Bildung und Darstellung.** Allgemein wie bei  $\text{KJO}_3$ . Zu empfehlen ist: Aus J und Cl eine Lsg. des Chlorjods zu bereiten oder  $\text{JCl}_3$  selbst in wässriger Lsg. durch  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu zersetzen, einzudampfen und mit 0,5 Vol. Alk.  $\text{NaJO}_3$  zu fällen.  $\text{NaCl}$  bleibt fast immer gelöst und kann eventuell mit etwas Alk. beseitigt werden (Liebig, P. A. 24. 382; Serullas, A. ch. 43. 125; Duflos, Schw. 62. 390). Durch einen Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht leicht Natriumperjodat.

**Eigenschaften.** Die Kryst. zeigen verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt, der von der T. abhängig ist, bei der sie sich bilden; beim Erhitzen auf  $150^\circ$  verlieren sie alles  $\text{H}_2\text{O}$  und werden dabei undurchsichtig (Rammelsberg, P. A. 90. 13). SG. 4,277 (Kremers). Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt beim Glühen 24,45% O, etwas J; der Rückstand besteht aus  $\text{NaJ}$  mit  $\text{Na}_2\text{O}$  (Gay-Lussac). Schmelzendes  $\text{NaJO}_3$  gibt auch J ab (Liebig, A. 27. 43); es hinterbleibt eine Substanz, die nach Rammelsberg mit derjenigen identisch ist, welche beim Glühen von dimesohyperjodsaurem Natrium entsteht. Sie gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine alkalisch reagirende Lsg., aus der Säuren unter Gelbfärbung J ausscheiden (nach Rammelsberg, P. A. 137. 308; J. 1869. 222 ist diese Substanz ein Gemenge von  $\text{NaJ}$  und Natriumsuperoxyd). Löslichkeit bei  $14,5^\circ$  7,25 (Gay-Lussac); nach Kremers (P. A. 97. 5; J. 1856. 275) bei

0	20	40	60	80	100°
2,52	9,07	14,39	20,88	27,7	33,9

Sied. der ges. Lsg.  $102^\circ$  (Kremers, P. A. 97. 19; J. 1856. 274),  $105^\circ$  (Ditte). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{NaJO}_3$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,153, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 30,3 (Raoult, C. r. 98. 509).

Konz.  $\text{HCl}$  zersetzt  $\text{NaJO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl und eine gelbe Flüss., die vielleicht dreifach Chlorjodchlornatrium enthält, aus der aber diese Verbindung nicht krystallisch erhalten worden ist (Filhol, J. Pharm. 25. 440); dagegen kryst. die Verbindung  $\text{NaCl}, \text{NaJO}_3$  aus.

Von Hydraten sind bekannt:

$\text{NaJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der wässrigen Lsg. von  $\text{NaJO}_3$  zwischen  $50$  und  $105^\circ$ , auch beim Abdampfen und Vermischen mit Alk. ab, die anderen Hydrate gehen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in dieses über. Seidenglänzende Nadeln oder Schuppen (Ditte, Thèses sur l'acide jodique, Paris 1870; Rammelsberg, Millon, A. ch. [3] 9. 418).

$\text{NaJO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. zwischen  $28$  und  $40^\circ$  in feinen Nadeln, bleibt auch nach dem Trocknen von  $\text{NaJO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  bei  $30^\circ$  zurück.



$\text{NaJO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus der alkalischen Lsg. zwischen 24 und 28° Kryst. sich ausscheidend; die anderen Hydrate wandeln sich bei längerem Liegen in der Lsg. von der T. 24 bis 28° in perlglänzende, la Prismen dieses Hydrats um (Ditte).

$\text{NaJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  schießt aus einer verd. Lsg. bei 20° in lan vierseitigen Säulen (Penny, A. 37) oder Oktaëdern (Millon) an.

$\text{NaJO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. scheidet dieses Hydrat zwischen - und +22° in feinen Nadeln oder (bei langsamem Verdunsten) in gross rhombischen Säulen ab (Rammelsberg, P. A. 90. 13). An der rasch verwitternd; verliert beim Erhitzen auf 150 bis 160° allmäh alles  $\text{H}_2\text{O}$ ; beim langsamen Verwittern entsteht  $\text{NaJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, Ditte). Millon gibt noch Hydrate mit 6 und 8  $\text{H}_2\text{O}$  an.

Neutralisationswärme von  $\text{HJO}_3$  (gelöst) und  $\text{NaOH}$  (gel.) +13810 cal., von  $2\text{HJO}_3$  (gelöst) und  $\text{NaOH}$  (gelöst) +14000 cal.,  $\text{HJO}_3 + 2\text{NaOH}$  +14420 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters 294, 297).

Ein saures Na-Salz der Jodsäure gibt Serullas (A. ch. 45. 59), es wurde durch Füllen eines Gemisches der wässerigen Lsgn. von J und  $\text{NaJO}_3$  mit Alk. erhalten. Rammelsberg (P. A. 44. 545). Ditte konnten aus stark jodsauren Lsgn. von  $\text{NaJO}_3$  nur das einfache saure Salz erhalten. Penny (A. 37. 213) beschreibt aus der salp. sauren Lsg. gewonnene, anscheinend saure Salze, nach Millon (A. ch. 9. 418) erscheinen diese als lösl. gummiartige Massen. Erst Blomström (J. pr. 148. 337) gelang es, die Existenz eines sauren Jodats, Natriumtrijodat,  $\text{Na}_2\text{J}_6\text{O}_{16} + 3\text{H}_2\text{O}$  sicher zu erweisen. Die gemischte I von 1 Mol.  $\text{NaJO}_3$  und 4 Mol.  $\text{HJO}_3$  trocknet zu einer Masse strahliger, deutlich krystallinischer Struktur und von der genannten Zusammensetzung ein. Sie ist nicht hygroskopisch und stimmt in sonstigen Eigenschaften mit der Millon'schen Substanz überein.

**Natriumjodatnatriumchlorid.** Die beiden Salze kryst. zu einem Doppelsalz von der Zusammensetzung  $3\text{NaCl}, 2\text{NaJO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  zusammen, das auch bei der Bereitung von  $\text{NaJO}_3$  aus  $\text{JCl}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , und z. beim Abdampfen der Lsg. als letztes Krystallisationsprodukt entsteht. Ferner scheidet es sich aus der Mutterlauge von der Bereitung des  $\text{NaJO}_3$  ( $\text{NaJO}_3 + \text{NaOH} + \text{Cl}$ ) in grossen, glänzenden, luftbeständigen Kryst. triklinen Systems, von tafelfartigem Habitus ab. Erh. verlieren sie  $\text{H}_2\text{O}$  und schmelzen zu einer klaren Flüss., welche  $\text{O}$  und  $\text{J}$  entwickelt und einen alkalischen Rückstand lässt. Kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht den Kr.  $\text{NaCl}$ ; es bleibt  $\text{NaJO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln zurück (Rammelsberg, P. A. 44. 548; Berzelius, J. 19. 237; P. A. 115. 584; J. 1861. 17). Ein anderes Doppelsalz von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaJO}_3$ :  $\text{NaCl}, \text{NaJO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt Ditte (Thés. s. l'ac. j.) beim Kochen der  $\text{NaJO}_3$ -Lsg. mit  $\text{HCl}$  und Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in gelben Kryst., die unterhalb 170°  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren und sich in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer orangeröthen Flüss. lösen.

**Natriumjodatnatriumbromid.** Wird  $\text{NaJO}_3$  in einer konz. I. von  $\text{NaBr}$  gelöst, so fallen beim Abkühlen dünne, farblose Blättchen nieder von der Zusammensetzung:  $2\text{NaBr}, \text{NaJO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, Graham-Otto III. 1884. 323).

**Natriumjodatnatriumjodid.** Die beiden genannten Salze kryst. aus der konz. (besonders der alkalischen) gemeinschaftlichen Lsg. als Doppelsalz aus (Penny, A. 37. 202). Mitscherlich (P. A. 11. 162; 17. 481) erhielt ein solches, indem er die Lsg. von J in kalter, mässig starker Natronlauge an der Luft (unterhalb)  $15^\circ$  zur Krystallisation verdunstete. Es erscheinen zuerst Säulen von  $\text{NaJO}_3$ , die sich wieder lösen und durch Krystalle des Doppelsalzes ersetzt werden. Die Zusammensetzung wird verschieden angegeben, von Mitscherlich zu  $\text{NaJ.NaJO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , von Ditte:  $\text{NaJ.NaJO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , Marignac und Rammelsberg:  $3\text{NaJ.2NaJO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ , Penny:  $3\text{NaJ.2NaJO}_3 + 19\text{H}_2\text{O}$ . Hexagonale Säulen oder Tafeln (Mitscherlich, Marignac, A. Min. [5] 12. 68; J. 1857. 124), an der Luft verwitternd (Penny, Ditte), verlieren bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , zuletzt entweicht O und eine Spur J. Heisses  $\text{H}_2\text{O}$  oder kalter Alk. zerlegt das Doppelsalz in die Komponenten.

**Mononatriumperjodat, Natriummetahyperjodat**  $\text{NaJO}_4$  findet sich im Chilispeter (Guyard, B. 7. 1040). Es entsteht aus dem Tetranatriumperjodat ( $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ) durch Auflösen in wässriger  $\text{HJO}_4$  und Krystallisiren (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 523) und kommt in mehreren Hydratationsstufen vor:

$\text{NaJO}_4$  kryst. in durchsichtigen, luftbeständigen, quadratischen Kryst., die sich bei  $300^\circ$  in  $\text{NaJO}_3$ , beim Glühen in  $\text{NaJ}$  umwandeln und von  $\text{H}_2\text{O}$  leicht zu einer sauer reagirenden Flüss. gelöst werden (Magnus und Ammermüller, Rammelsberg, P. A. 134. 373; J. 1868. 163).

$\text{NaJO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. bei  $50$  bis  $60^\circ$  aus saurer Lsg., verliert bei  $140$  bis  $150^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterlässt beim Glühen ca.  $60\%$   $\text{NaJ}$ . Leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., ebenfalls von saurer Reaktion (Langlois, A. ch. [3] 34. 259; J. 1852. 345; Lantsch, J. pr. 100. 65; J. 1867. 162).

$\text{NaJO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der Lsg. von  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$  in  $\text{HNO}_3$  beim Verdunsten in glänzenden, harten Kryst. ab, die in der rhomboedrischen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems und zwar hemimorph kryst. (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. 1855. 148; Groth, P. A. 137. 436). Von saurer Reaktion, verwittert an der Luft und verliert schnell das Krystallwasser, besonders neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; bei  $300^\circ$  ist es in  $\text{NaJO}_3$  umgewandelt (Rammelsberg, P. A. 134. 373; 137. 308; J. 1868. 163; 1869. 222). Die wässrige Lsg. zersetzt sich an der Luft unter Rothfärbung und enthält dann  $\text{NaJO}_3$ .

**Trinatriumperjodat, Natriummehyperjodat**  $\text{Na}_3\text{JO}_5$ . Ein Zusatz von  $\text{NaJO}_4$  zu heisser Natronlauge bewirkt das Erscheinen kleiner sechsseitiger Tafeln des Hydrats:  $2(\text{Na}_6\text{J}_2\text{O}_{10}) + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_3\text{JO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  (vielleicht auch  $\text{Na}_3\text{JO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ). Nimmt äusserst leicht  $\text{CO}_2$  auf und verliert bei  $180^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Thre, Om Oefverjodstyr. Mättningskap., Oerebro 1869).

**Tetranatriumperjodat, Natriumdimesohyperjodat**  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$  bildet sich beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von gleichen Theilen  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaJO}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$ , das J suspendirt enthält, wird mit konz. Natronlauge versetzt, in die dunkelrothe Flüss. Cl eingeleitet, das abgeschiedene J durch  $\text{NaOH}$  gelöst und wieder Cl eingeleitet, bis die



Farbe verschwunden (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 523; Langlois l. c., Lantsch l. c.).

Aus der Lsg. kryst. ein Hydrat  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe entsteht auch beim Füllen der Lsg. von  $\text{NaJO}_4$  mit Natronlauge (Rammelsberg). In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl.; in heissem sehr wölsl. (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 514), sehr leicht aber in verd.  $\text{HNO}_3$  (Langlois). Verliert das Krystallwasser erst bei  $220^\circ$ , bei  $270^\circ$  entsteht unter O-Entwicklung  $\text{NaJO}_3$ . Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und lässt einen Rückstand von der Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$ . Dieses Produkt wird von Magnus und Ammermüller als Natriumhypoiodit  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}$ , von Langlois und Lantsch als Natriumjodat und Natriumjodid  $2\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_4, 2\text{NaJ}$ , von Rammelsberg als eine Verbindung von 1 Mol.  $\text{Na}_3\text{JO}_6$  (Trinatriumperjodat) mit 3 Mol.  $\text{NaJ} = 3\text{NaJ}, \text{Na}_3\text{JO}_6$ , oder (mit grösserem Recht) als eine (durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbare) Verbindung von 2 Mol.  $\text{NaJ}$  mit dem Natriumsuperoxyd  $\text{Na}_2\text{O}_3$  aufgefasst. Durch stärkeres Glühen geht das genannte Produkt unter Verlust von 2 At. O in ein Gemisch von  $2\text{NaJ}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  über (Magnus und Ammermüller). Es zieht aus der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  an und färbt sich gelb. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  löst es sich zu einer alkalischen, später bleichend wirkenden Flüss., die beim Kochen diese Eigenschaft verliert, weil folgende Zersetzung eintritt:  $3\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 = 4\text{NaJ} + 3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{NaJO}_3$ . Alk. extrahirt  $\text{NaJ}$ ; der Rückstand gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine Lsg., aus der  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$  kryst., die aber ausserdem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaJO}_3$  enthält. Barytsalze fallen aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  basisch-überjodsauren Baryt ( $\text{Ba}_4\text{J}_5\text{O}_{12}$ ?), Ag-Salze ein Gemenge von 3 Mol.  $\text{AgJ}$  mit 1 Mol.  $\text{Ag}_3\text{JO}_6$  (Rammelsberg, P. A. 137. 308; J. 1869. 222). Vergl. auch das Glühprodukt von  $\text{NaJO}_3$ .

Reaktionen von  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{Cl}$ ,  $\text{J}$  und  $\text{KJ}$  wie bei dem entsprechenden K-Salz.

$\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird aus der Lsg. von  $\text{NaJO}_4$  durch  $\text{NH}_3$  abgeschieden und geht bei  $220^\circ$  in  $\text{NaJO}_3$  über.

Ein **Pentanatriumperjodat**, Natriumorthohyperjodat  $\text{Na}_5\text{JO}_6$  ist vielleicht in dem Zersetzungsprodukt von  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$ : $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$  enthalten (s. oben).

$\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ , ein saures Salz der Orthohyperjodsäure  $\text{H}_5\text{JO}_6$ , erhielt Langlois, als er durch eine kochende Lsg. von gleichen Theilen  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaJO}_3$  einen Cl-Strom leitete. Nach Kimmins (Soc. 1887. 356; B. 20. 280c) entsteht dieses Salz auch, wenn die Lsg. in der Kälte mit  $\text{Cl}$  ges. wird; aus der heissen Lsg. wurde ausser  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  ein anderes saures Salz:  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  abgeschieden.

Neutralisationswärme von  $\text{H}_5\text{JO}_6$  mit  $\text{NaOH}$ -Lsgn. für verschiedene molekulare Verhältnisse (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 297):

$\text{H}_5\text{JO}_6 + \text{NaOH} = +5150 \text{ cal.}$	$\frac{1}{5}\text{H}_5\text{JO}_6 + \text{NaOH (gel.)} = +6410 \text{ cal.}$
" + $\frac{3}{2}$ " = +16520 "	$\frac{1}{3}$ " " = +9910 "
" + 2 " = +26590 "	$\frac{2}{5}$ " " = +11290 "
" + $\frac{5}{2}$ " = +28230 "	$\frac{1}{2}$ " " = +13300 "
" + 3 " = +29740 "	$\frac{2}{3}$ " " = +11010 "
" + 5 " = +32040 "	1 " " = +5150 "

## Natrium und Fluor.

## Natriumfluorid.

## Fluornatrium.

$\text{NaFl}$ ; MG. 42,055; 100 Thle. enthalten 54,68 Na, 45,32 Fl.

**Bildung und Darstellung.** 1. Durch Neutralisation von  $\text{HFl}$  mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Wegen der Schwerlöslichkeit von  $\text{NaFl}$  fällt dieses aus konz. Na-Salzlsgn. auf Zusatz von wässriger  $\text{HFl}$ , leichter noch beim Einleiten von  $\text{HFl}$ . — 2. Durch Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$  auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nach:  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6\text{NaFl} + 2\text{CO}_2 + \text{SiO}_2$ . Die Materialien (100 Thle.  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$ , 112 Thle. trockenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) werden unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  verrieben, dann gekocht, bis alle  $\text{CO}_2$  entweichen, und dem Brei durch viel kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  das  $\text{NaFl}$  entzogen. Aus der Lsg. kryst. nach dem Eindampfen  $\text{NaFl}$ , die Mutterlauge ergibt nach dem Verdampfen und Glühen ein Gemenge von unlösl.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{NaFl}$  ( $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$  wird durch Glühen, namentlich nach Zusatz von Ammoniumkarbonat, unter Entwicklung von  $\text{SiFl}_4$  zersetzt) (Berzelius). — 3. Kryolith ( $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Fl}_{12}$ ) wird beim Kochen mit Natronlauge (von mindestens  $30^\circ \text{Bé.}$ ) in  $\text{NaFl}$  und Natriumaluminat übergeführt; aus der Lsg. kryst. wieder  $\text{NaFl}$ , das man durch Umkrystallisiren aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  reinigt (Schuch, Dissert. Götting. 1862; A. 126. 108; J. 1863. 193). Auch durch Natriumsilikat wird Kryolith zerlegt,  $\text{H}_2\text{O}$  bringt  $\text{NaFl}$  in Lsg., und es bleibt ein Niederschlag von Aluminiumsilikat; die noch gelöste Kieselsäure fällt beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  (Schuch l. c.; Gmelin-Kraut, II. 1. 214). Jean (C. r. 66. 801, 918; W. J. 1868. 199) stellte es durch Zusammenschmelzen von Flusspath,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Kohle dar;  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt aus der Schmelze  $\text{NaFl}$  auf. (Bei der Darstellung sind durchweg Silber-, Platin- oder Bleigefässe zu verwenden.)

**Eigenschaften.** Kryst. in farblosen, zuweilen opalisirenden Würfeln, bei Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Octaëdern. Geschmack weniger scharf als bei  $\text{KFl}$ , Reaktion alkalisch. SG. 2,766 (Schröder, Dichtigkeitsmessung 1873). Verknistert in der Hitze und schmilzt bei ungefähr  $902^\circ$  (Carnelley, Soc. 33. 281). In  $\text{H}_2\text{O}$  langsam und wlösl., 4,78 Thle. in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $16^\circ$  (Berzelius), 4 Thle. bei  $15^\circ$  (Frémy, A. ch. [3] 47. 32). In Alk. fast unlösl. (Berzelius, P. A. 1. 13; Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 21). Schmilzt mit  $\text{SiO}_2$  ohne Zersetzung zusammen. Wasserdampf zersetzt es nur theilweise (Schuch, Weldon, W. J. 1866. 127), dagegen überschüssiges  $\text{Ca(OH)}_2$  vollständig zu  $\text{NaOH}$  und  $\text{CaFl}_2$  (Schuch). Lösungswärme — 600 cal. (Guntz, C. r. 97. 1888; A. ch. [6] 3. 30; Ch. C. 1884. 163) (nach Favre — 200 cal.), Neutralisationswärme von  $\text{NaOH}$  (gelöst) und  $\text{HFl}$  (gelöst) + 16270 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. 157), daraus berechnet die Reaktionswärme  $\text{NaOH (fest)} + \text{HFl (Gas)} = \text{NaFl (fest)} + \text{H}_2\text{O (fest)} = +39900 \text{ cal.}$  (Guntz).



**Fluorwasserstofffluornatrium**, saures Fluornatrium  $\text{NaF}, \text{HF}$ .  $\text{NaF}$  vereinigt sich mit  $\text{HF}$  zu dem sauren Salz, das aus der mit  $\text{HF}$  übersättigten Lsg. von  $\text{NaF}$  in farblosen Rhomboëdern sich abscheidet (vergl. Marignac, A. Min. [5] 12. 18; J. 1857. 128). Kryst. wasserfrei. Geschmack rein sauer (Berzelius). In der Hitze entlassen die Kryst.  $\text{HF}$  und färben sich milchweiss, beim Glühen mit  $\text{PbO}$  entweicht  $\text{H}_2\text{O}$ . In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, leichter in heissem lösl. (Berzelius, P. A. 1. 13). Lösungswärme  $-200$  cal. bei  $12^\circ$  (Guntz l. c.). Wärmetönung bei der Bildung der Lsg. aus  $\text{NaF}$  (fest) +  $\text{HF}$  (Gas) =  $-290$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 158), daraus berechnet die Reaktionswärme:  $\text{NaF}$  (fest) +  $\text{HF}$  (Gas) =  $\text{NaF}, \text{HF}$  (fest) +  $17100$  cal. (Guntz l. c.).

## Natrium und Schwefel.

### Natriummonosulfid.

#### Einfach-Schwefelnatrium.

$\text{Na}_2\text{S}$ ; MG. 77,97; 100 Thle. enthalten 58,98 Na, 41,02 S.

**Bildung.** 1. Na und S verbinden sich beim Erwärmen (auch bei gewöhnlicher T., Winkelblech) unter Feuererscheinung zu  $\text{Na}_2\text{S}$  (Davy; Gay-Lussac und Thénard); dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Na auf S-haltige, anorganische oder organische Stoffe ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CS}_2$  etc.) (Bunsen, A. 138. 257; J. 1866. 766; Schönné, Fr. 8. 398; Rosenfeld, B. 24. 1658; Ch. C. 1891. [2] 149). — 2. Bildet sich ferner, wenn man  $\text{NaOH}$  (fest oder gelöst) mit  $\text{H}_2\text{S}$  zur Hälfte sättigt (Vauquelin; Berzelius; Kircher, A. 31. 399). — 3. S, sowie manche S-haltige Verbindungen zersetzen Na-Salze und es entsteht  $\text{Na}_2\text{S}$ , so beim Erhitzen von S mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fordos und Gélis), Schmelzen von  $\text{NaOH}$  und  $\text{CaS}$  (Kynaston), Einwirken von  $\text{H}_2\text{S}$  auf schmelzendes  $\text{NaCl}$  (Kingzett, B. 6. 75). — 4. Besonders für die Technik von Wichtigkeit ist die Entstehung aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch Reduktion mit Kohle. Die Zersetzung gelingt leichter als bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; es entwickelt sich nur  $\text{CO}_2$ .

**Darstellung.** Im Laboratorium: Nach Kircher (l. c.) wird  $\text{H}_2\text{S}$  über gestossenes  $\text{NaOH}$  geleitet; unter Wärmeentwicklung entsteht fleischrothes  $\text{Na}_2\text{S}$ . Die mit  $\text{H}_2\text{S}$  zur Hälfte ges. Lsg. von  $\text{NaOH}$  gibt beim Abkühlen und Verdunsten ein Hydrat (s. unten). Nach Berthier ist  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (100 Thle.) mit Kohle (20 Thle.) zu glühen, die fleischrothe oder durch Kohle schwarz gefärbte Masse in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  zu lösen; man erhält so ebenfalls ein Hydrat, dessen Lsg., mit  $\text{Cu}$  digerirt und im H-Strom verdampft, wasserfreies  $\text{Na}_2\text{S}$  als farblose, sehr hygroskopische Masse hinterlässt (Priwoznik, A. 164. 69). Das Verfahren ist indessen zur Darstellung von reinem  $\text{Na}_2\text{S}$  im Laboratorium nicht geeignet, weil diese Verbindung auch die feuerfestesten Tiegel schnell zerstört und daher durch Silikate etc. verunreinigt erhalten wird. In der Technik hingegen findet das Verfahren

vielfach Anwendung, obgleich sich auch hier der genannte Uebelstand geltend macht. Um das Schmelzen des  $\text{Na}_2\text{S}$  und damit die innige Berührung mit der Gefässwandung zu verhindern, mischt Jean (Bl. [2] 12. 493; J. 1869. 1037) zu 25 Thln.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10 Thln. Holzkohle, 13 Thln. Steinkohle 75 Thle.  $\text{BaSO}_4$ , welches gleichzeitig die Masse porös erhält. Beim Auslaugen geht etwas Ba als  $\text{BaS}$  in die Lsg. über und gibt mit unzersetztem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{BaSO}_4$ . Weldon ist es gelungen (B. 10. 1976; 11. 265; Ch. C. 1878. 109), in einem stark komprimierten Gemenge von Koks- und Graphitpulver ein vollkommen widerstandsfähiges Material für die Gefässe zu finden; auch Magnesia soll den Anforderungen entsprechen. Weldon bringt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und C erst im glühenden Zustande zusammen; die Reaktion geht dann schnell und glatt vor sich und es entsteht fast nur  $\text{Na}_2\text{S}$ . Bemerkenswerth ist das von Helbig (B. 16. 95) angegebene Verfahren zur  $\text{Na}_2\text{S}$ -Darstellung aus Sodarückständen. Eine Mischung von Sodarückständen und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird mit Rohsodaschmelze (im Wesentlichen Gemenge von  $\text{CaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  digerirt. Es entsteht zuerst  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nach:  $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wirkt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zusammen, wodurch  $\text{NaOH}$  entsteht, das mit  $\text{NaSH}$  wieder  $\text{Na}_2\text{S}$  erzeugt. Aus der Lsg. kryst. zuletzt das Hydrat  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Statt des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kann auch eine äquivalente Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (als Rohsodaschmelze) angewendet werden (Weldon, Ch. Soc. Ind. 1. 429; Ch. C. 1883. 201; Pharm. J. 1882. 483; B. 16. 223).

**Eigenschaften.** Die Farbe des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Sulfids ist je nach der Bereitungsart verschieden (s. oben). In weniger als drei Viertel seines Gewichts  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (bei  $15^\circ$ ) (Baudrimont, Arch. Pharm. [3] 9. 167). Färbt sich an der Luft gelb durch partielle Umwandlung in Natriumpolysulfid, wird aber in der Hitze wieder weiss (Kolb, A. ch. [4] 10. 106). Absorbirt im zugeschmolzenen Glasrohr flüss.  $\text{NH}_3$  und verbindet sich damit zu einer orangegelben Masse, ein Theil löst sich; beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht Schwefelammonium (Weyl, P. A. 123. 632). Die Lsg. wird ausserordentlich leicht zu Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{NaOH}$  oxydirt (Mitscherlich, P. A. 8. 441). Nach Lunge (Chem. Ind. 6. 298; Ch. C. 1883. 824) entsteht bei der Oxydation mit  $\text{KNO}_3$  nur  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , das bei höherer T. in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  übergeht.  $\text{KMnO}_4$  oxydirt  $\text{Na}_2\text{S}$  und die Natriumpolysulfide in der Kälte unter Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Trithionsäure und S; in der Siedehitze wird fast alles S in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergeführt (vergl.  $\text{K}_2\text{S}$ ) (Hönig und Zatzek, A. W. 88. II. 535). Auch die schwächsten Säuren treiben aus dem gelösten Sulfid  $\text{H}_2\text{S}$  aus (z. B.  $\text{CO}_2$  in  $\text{NaHCO}_3$ ), auch  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , Metalloxyde substituiren S durch O. S löst sich in der verd. Lsg. unter Bildung von Polysulfiden (die Bildungswärme von  $\text{NaSH} + \text{NaOH}$ , den Bestandtheilen der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$ , ist geringer als die von  $\text{H}_2\text{O} +$  einem Polysulfid). Beim Erhitzen einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit S im geschlossenen Rohr entsteht hingegen kein Polysulfid (Filhol, C. r. 93. 590; Ch. C. 1881. 744). Andere Reaktionen wie bei  $\text{K}_2\text{S}$ , ebenso die Konstitution der wässerigen Lsg. (s. auch Gmelin-Kraut II. 1. 175).

Aus der Lsg. kryst. mehrere Hydrate:

$\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich zuerst aus der Lsg. in farblosen, rhombisch prismatischen Nadeln aus, die sich schnell in das Hydrat  $\text{Na}_2\text{S}$



+ 9H<sub>2</sub>O umwandeln (Baudrimont, A. P. [3] 9. 167). Auch aus der Mutterlauge des letztgenannten kryst. dieses Hydrat.

Die mit H<sub>2</sub>S ges. Lsg. von NaOH in Alk. gibt je nach der T. und dem Prozentgehalte des Alk. verschiedene Hydrate.

**Na<sub>2</sub>S + 6H<sub>2</sub>O** entsteht bei niedriger T. (18 bis 22°).

**Na<sub>2</sub>S + 5½ H<sub>2</sub>O** entsteht bei höherer T. (41 bis 45°) und stärkerem Prozentgehalt (Göttig, J. pr. [N. F.] 34. 229; Ch. C. 1886. 771; J. pr. 35. 89; Ch. C. 1887. 138).

**Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O** entsteht beim Umkrystallisiren von Na<sub>2</sub>S + 6H<sub>2</sub>O aus Alk.; es kryst. auch aus der Lsg. von Na<sub>2</sub>S in 75% igem Alk. Durchsichtige, farblose oder röthliche, tetragonale Kryst. (Rammelsberg; l'Hermine, J. polyt. 11. 337). SG. 2,471 (?) (Filhol, A. ch. [3] 21. 415; J. 1847/48. 41). Geschmack zuerst hepatisch, dann alkalisch und sehr bitter. Beim Erhitzen im H-Strom entweicht alles H<sub>2</sub>O; an der Luft oxydiren sich die Kryst. zu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CO<sub>2</sub> zersetzt sie rasch (vergl. Gmelin-Kraut II. 1. 174).

**Na<sub>2</sub>S + 5 H<sub>2</sub>O** durch Umkryst. des vorigen Hydrates aus hochprozentigem Alk. gebildet (Göttig l. c.), nach Böttger (A. 223. 335; B. 12. 1469; 17. 3040) aus heissem Alk. in langen, an der Luft verwitternden Prismen krystallisirend; es wird ferner erhalten, wenn man überschüssige Natronlauge auf P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> einwirken lässt (Lemoine, C. r. 98. 45; Ch. C. 1884. 165). Verliert bei 100° 3 Mol. H<sub>2</sub>O, bei 180° den Rest des Krystallwassers.

**Na<sub>2</sub>S + 4½ H<sub>2</sub>O** erhielt Sabatier (A. ch. [5] 22. 14; B. 12. 2088) durch Verdunsten der Lsg. von Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O im Vakuum oder in einer H<sub>2</sub>S-Atmosphäre als weisse Substanz.

Neutralisationswärme von H<sub>2</sub>S (gelöst) und 2NaOH (gelöst) + 7802 cal., von 2H<sub>2</sub>S (gelöst) und 2NaOH (gelöst) + 15850 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 263), + 15500 cal. (Berthelot, A. ch. [4] 30. 508; [5] 4. 186) (Folgerung daraus bezüglich des molekularen Zustands von Na<sub>2</sub>S in Lsg.). Wärmetönung bei der Bildung aus der Elementen + Lösungswärme = + 104000 cal. (J. Thomsen l. c., III. 232), + 103200 cal. (Filhol und Senderens, C. r. 96. 839; Ch. C. 1883. 375), ebenso nach Sabatier (l. c.); Wärmetönung bei der Bildung der festen Verbindung + 88400 cal. (Filhol und Senderens l. c.), + 88200 cal. (Sabatier l. c.). Lösungswärme des H<sub>2</sub>O-freien Na<sub>2</sub>S + 7500 cal.; Lösungswärme von Na<sub>2</sub>S + 5H<sub>2</sub>O (erhalten durch Lösen von gewöhnlichem Na<sub>2</sub>S in warmer Natronlauge und rasches Erkaltenlassen) - 3300 cal., von Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O - 8360 cal., von Na<sub>2</sub>S + 4½ H<sub>2</sub>O - 2500 cal., von Na<sub>2</sub>S + 20H<sub>2</sub>O - 720 cal. Für weiter abnehmende Konzentration wird die Wärmetönung (dem absoluten Werthe nach) stetig kleiner und ist für Na<sub>2</sub>S + 400H<sub>2</sub>O = 0. Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers: Na<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>O-frei) + 5H<sub>2</sub>O = (Na<sub>2</sub>S + 5H<sub>2</sub>O) fest + 14460 cal., Na<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>O-frei) + 9H<sub>2</sub>O = (Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O) fest + 18860 cal., Na<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>O-frei) + 4,5H<sub>2</sub>O = (Na<sub>2</sub>S + 4,5H<sub>2</sub>O) fest + 13600 cal. Reaktionswärme Na<sub>2</sub>S (gelöst) + 2HCl (gelöst) = 2NaCl (gelöst) + H<sub>2</sub>S (gelöst) = + 19200 cal.

**Natriumsulfhydrat.** Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium NaSH; MG. 55,97; 100 Thle. enthalten 41,08 Na, 57,14 S, 1,78 H. Natronlauge, mit H<sub>2</sub>S völlig ges., gibt eine farblose Lsg., aus der sich zerfliessliche, in Alk. lösl. Kryst. von NaSH abscheiden (Berzelius).

Die Lsg. ist ebenso zersetzlich wie die von KSH (Guéranger, J. chim. méd. 15. 49).

Die wasserfreie Verbindung stellte Sabatier (A. ch. [5] 22. 22; B. 12. 2088) durch Sättigen von  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdampfen der Lsg. im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom dar.

$\text{NaSH} + 2\text{H}_2\text{O}$  wurde auf gleiche Weise in farblosen, zerfliesslichen Nadeln erhalten, die hepatischen Geruch besitzen und sich an der Luft gelb färben. Gefrierpunkterniedrigung für 1 g (der  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Verbindung) in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,648°, molekulare Gefrierpunkterniedrigung 36,3 (Raoult, C. r. 98. 510).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen ( $\text{Na}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{aq}$ ) + 60490 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 232), Lösungswärme +4400 cal. (Sabatier l. c.). Reaktionswärme:  $2\text{NaOH}$  (fest) +  $\text{H}_2\text{S}$  (gasförmig) =  $2\text{NaHS} + 2\text{H}_2\text{O}$  (gasförmig) = +16300 cal. Lösungswärme von  $\text{NaSH} + 2\text{H}_2\text{O} - 1530$  cal. Bei der Aufnahme der 2 Mol. Krystallwasser werden 5930 cal. frei. Die Verdünnungswärme einer Lsg. von der Zusammensetzung  $\text{NaSH} + 4,47\text{H}_2\text{O}$  ist -720 cal., wird für das Zusammensetzungsverhältniss  $\text{NaSH} + 5,68\text{H}_2\text{O} = -1000$  cal. und nimmt dann stetig ab, bis sie für die Lsg.  $\text{NaSH} + 200\text{H}_2\text{O} = 0$  ist (Sabatier l. c.). Reaktionswärme:  $\text{NaSH}$  (gelöst) +  $\text{HCl}$  (gelöst) =  $\text{NaCl}$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{S}$  (gelöst) = +6000 cal.

(Gay-Lussac und Thénard schliessen aus der Zahl der Masstheile  $\text{H}_2\text{S}$ , welche  $\text{Na}$  zersetzt, und der Masstheile  $\text{H}_2\text{S}$ , welche Säuren aus  $\text{NaSH}$  entwickeln, dass in der Verbindung 3 At.  $\text{Na}$  auf 2  $\text{S}$  und 1  $\text{H}$  kommen.)

**Natriumdisulfid**, Zweifach-Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ; MG. 109,94; 100 Thle. enthalten 41,82  $\text{Na}$ , 58,18  $\text{S}$ . Böttger (A. 223. 335; B. 12. 1469; 17. 308c) stellte durch Auflösen von  $\text{S}$  (berechnete Menge) in der alkalischen Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$  ein Hydrat dieses Sulfides:  $\text{Na}_2\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  dar. Dasselbe bildet schwefelgelbe Krystalldrusen, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verwittern, bei 100° zu einer rothbraunen Masse schmelzen und  $3\text{H}_2\text{O}$  verlieren. Sabatier scheint auf gleiche Weise die  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Verbindung erhalten zu haben.

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen:  $\text{Na}_2\text{S}_2$  (gelöst) + 10460 cal., aus  $\text{Na}_2\text{S}$  (gelöst) +  $\text{S}$  (fest) =  $\text{Na}_2\text{S}_2$  (gelöst) + 1400 cal., Lösungswärme +25900 cal. (Sabatier, A. ch. [5] 22. 66).

**Natriumtrisulfid**, Dreifach-Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ; MG. 141,92; 100 Thle. enthalten 32,40  $\text{Na}$ , 67,60  $\text{S}$ . Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gemengt erhielt es Schöne (Dissert. Berl. 1867. 15; J. 1867. 190) durch Schmelzen von 100 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit überschüssigem  $\text{S}$  bei dunkler Rothglut.

$\text{Na}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  stellte Böttger (l. c.) (auch Sabatier) auf analoge Weise wie das Hydrat von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  dar. Goldgelbe Kryst., die bei 100° schmelzen und dabei  $2\text{H}_2\text{O}$  verlieren.  $\text{HCl}$  macht aus diesem und den folgenden Sulfiden  $\text{H}_2\text{S}$  frei, ausserdem entsteht eine Emulsion, aus welcher sich allmählich Oeltröpfchen von  $\text{H}_2\text{S}_3$  absetzen (Rebs, A. 246. 356; B. 21. 596c). Bei der Vereinigung von  $\text{Na}_2$  und  $\text{S}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_3$  (in Lsg.) werden 106400 cal. frei; bei der Bildung (ebenfalls der Lsg.) aus  $\text{Na}_2\text{S}$  (gelöst) +  $\text{S}_2$  3200 cal. Lösungswärme +34000 cal. (oder +32200 cal.) (Sabatier l. c.).



**Natriumtetrasulfid**, Vierfach-Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ; MG. 173,90; 100 Thle. enthalten 26,48 Na, 73,52 S. Ein Produkt annähernd der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_4$  gewann schon Vauquelin (A. ch. 6. 32) durch Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit S. Die Schmelze, in wasserfreiem Alk. gelöst, liefert gelbe Nadeln und Würfel. Sabatier (A. ch. [5] 22. 66) erh. in einer trockenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre  $\text{Na}_2\text{S}$  mit S. Es hinterbleibt eine rothe, durchsichtige Substanz, die aus der Atmosphäre schnell Feuchtigkeit und O anzieht und sich mit einem gelblichen Ueberzug von S und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bedeckt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_4$ .

$\text{Na}_2\text{S}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt, indem man  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. mit S kocht, im Vakuum verdunstet und mit Alk. mischt; es scheiden sich dann beim Stehen in der Kälte hellgelbe Krystallblätter aus, die bei  $25^\circ$  zu einer dunkelrothen Flüss. schmelzen. Sehr hygroskopisch, in absolutem Alk. schwierig, in Ae. unlösl. (Schöne l. c.). Bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  gehen 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  fort; der Rückstand ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar; beim Glühen an der Luft entweichen S und  $\text{H}_2\text{S}$ ; es bleibt eine schwarze, beim Abkühlen gelblich werdende Masse, die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Natriumpolysulfide enthält.

$\text{Na}_2\text{S}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  erhielt Böttger (A. 223. 335; B. 12. 1469; 17. 308 c). Orangerothe, leicht verwitternde Kryst.

Wärmetönung bei der Bildung (der festen Verbindung) aus den Elementen  $+98400$  cal., für die Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_4 + 108200$  cal.; bei der Bildung aus  $\text{Na}_2\text{S}$  (gelöst)  $+ \text{S}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4$  (fest)  $+ 10200$  cal. (den gleichen Werth fanden Filhol und Senderens, C. r. 96. 839; Ch. C. 1883. 375). Reaktionswärme  $\text{Na}_2\text{S}_4$  (gelöst)  $+ \text{H}_2\text{S}$  (gelöst)  $= 2\text{NaSH}$  (gelöst)  $+ \text{S}_3$  (fest)  $= +2800$  cal. Die S-Atome, welche sich mit den niederen Sulfiden zur Bildung der Polysulfide vereinigen, werden mit gleicher Energie gebunden (d. h. bei ihrer Aufnahme werden gleiche Wärmemengen entwickelt). Dieser Umstand, sowie die Erscheinung, dass beim Vermischen von  $\text{Na}_2\text{S}$ - mit  $\text{Na}_2\text{S}_4$ -Lsgn. keine Wärme frei wird, legen es nahe, die Natriumpolysulfide als Mischungen niederer und höherer Sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}_3$  etc.) aufzufassen (Sabatier l. c.).

**Natriumpentasulfid**, Fünffach-Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ; MG. 205,88; 100 Thle. enthalten 22,33 Na, 77,67 S. Die durch Kochen von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit S bereitete, stark eingedampfte Lsg. scheidet in der Kälte nierenförmige Massen von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_5$  ab (vielleicht ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und S) (Schöne l. c.). Chapman (Ch. N. 41. 170; B. 13. 1590) erhielt es durch Zusammenschmelzen der Elemente nach den erforderlichen Verhältnissen. Durch Alk. wird  $\text{Na}_2\text{S}_5$  extrahirt, das beim Verdunsten der Lsg. als amorphe Masse hinterbleibt.

$\text{Na}_2\text{S}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der sehr konz. Lsg. von S in  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. bei niederer T. (orangeroth); es zersetzt sich bei  $100^\circ$  im H-Strom (Böttger l. c.). Das nach Chapman bereitete  $\text{Na}_2\text{S}_5$  ist sehr leicht zersetzlich. Zerfällt in der Hitze in  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und S (bei Gegenwart von S findet die Zersetzung nicht statt). Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  absorhirt nur beim Erwärmen beträchtliche Mengen S, die sich beim Erkalten wieder ausscheiden. O wird begierig aufgenommen und bewirkt die Bildung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Chapman l. c. vermuthet, dass vor-

übergehend die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_2$  entstehen). Die wässrige Lsg. entwickelt beim schwachen Erwärmen  $\text{H}_2\text{S}$ , gleichzeitig bildet sich wieder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , niemals aber (auch nicht beim Kochen) fällt S aus (ein Beweis, dass alles S in  $\text{Na}_2\text{S}_5$  wirklich atomistisch gebunden ist). Wird die Lsg. mit Bleihydroxyd gekocht, so entstehen  $\text{NaOH}$ , S und  $\text{PbS}$ , weiterhin durch Zusammenwirken von  $\text{NaOH}$  und S  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_5$  (Geuther, A. 226. 232; B. 17. 602c; Böttger l. c.). Letzterer nimmt an, dass  $\text{Na}_2\text{S}_5$  in  $\text{Na}_2\text{S}$  und 4S gespalten wird und ersteres sich mit  $\text{Pb(OH)}_2$  umsetzt. Wegen dieser Reaktion kann die Konstitution  $\text{Na}_2\text{S}_5$  nicht, wie Drechsel (J. pr. [2] 4.

20) annimmt, als analog der von Natriumsulfat  $\begin{pmatrix} \text{=S} \\ \text{VI} \\ \text{S} \\ \text{—SNa} \\ \text{—SNa} \end{pmatrix}$  aufgefasst

werden.

**Natronschwefelleber.** Wird durch Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit der gleichen Menge S bereit. Wie die Kalischwefelleber eine leberbraune, zerfliessliche, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Masse, die Natriumpolysulfid, wahrscheinlich  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , und Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthält. Auch Natron gibt mit überschüssigem S ein Gemenge von Natriumpolysulfid und -thiosulfat. Die Wärmeentwicklung bei der Reaktion mit Natronlauge wird mit abnehmendem Gehalt derselben geringer; auf sehr verd. Natronlauge wirkt S weder in der Kälte noch in der Wärme ein (Filhol und Senderens, C. r. 96. 839; Ch. C. 1883. 376).

**Natriumhyposulfit**  $\text{NaHSO}_2$  (Schützenberger) oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Bernthsen). Siehe Bd. I. S. 617. Scurati-Manzoni (G. 14. 361; Ch. C. 1885. 919) empfiehlt, zur Darstellung statt Zn das Gladstone-Tribe'sche Kupferpaar anzuwenden; es sollen auch sehr verd. Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dadurch reduziert werden. Beim längeren Aufbewahren der Lsg. wandelt es sich theilweise in Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  um (Wagner, D. 225. 382; Ch. C. 1877. 673).

### Natriumsulfit.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; MG. 125,84; 100 Thle. enthalten 36,54 Na, 25,41 S, 38,05 O.

Wurde schon von Mitscherlich (P. A. 12. 140) beobachtet.

Als sicher existirend sind das wasserfreie Salz und ein Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  anzunehmen. Das letztere wird dargestellt, indem man zu einer mit  $\text{SO}_2$  ges. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die gleiche Menge des vorher angewandten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zuzügt. Die Lsg. setzt beim Stehen an der Luft oder neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wasserhelle, monokline Prismen von  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  ab (Rammelsberg, P. A. 67. 246; 94. 507; Röhrig, J. pr. 145. 222; Marignac, A. Min. [5] 12. 30; J. 1857. 118). Geschmack schweflig, Reaktion alkalisch. SG. 1,561 (Buignet). Die Kryst. werden an der Luft trübe, verlieren unterhalb  $150^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne zu schmelzen, erst bei stärkerer Hitze schmelzen sie zu einem gelb-



rothen Gemenge von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$  und 3 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg l. c.; Fourcroy und Vauquelin, Cr. A. 1800. [2] 405).

Aus der alkalischen Lsg. kryst. bei gewöhnlicher T., aus neutraler Lsg. beim Erwärmen das wasserfreie Salz, das vollkommen luftbeständig ist (Schultz-Sellack, J. pr. [2] 2. 459; J. 1870. 304). Zur Darstellung desselben im Grossen hat Tauber (B. 21. 763c) folgende Methode vorgeschlagen: In die Lsg. von  $\text{NaCl}$  werden unter Abkühlen  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  eingeleitet bis eben die Reaktion beginnt; es fällt ein Doppelsulfit von der Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$  aus, das beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  abgibt; der Rückstand ist  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  beschreibt noch Muspratt (A. 50. 268; 64. 240),

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  Rammelsberg (P. A. 94. 507), Schultz-Sellack und Röhrig gelang es nicht, eines von diesen Hydraten wieder darzustellen.

In Lsg. wird  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  durch J zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oxydirt (Spring, B. 7. 1160).  $\text{KMnO}_4$  oxydirt es in saurer Lsg. unvollkommen, in alkalischer und neutraler vollständig unter Abscheidung eines braunen Kaliummanganits (Hönig und Zatzek, A. W. 88. [2] 529). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+261000$  cal., aus  $\text{SO}_2$  (Gas)  $+ \text{Na}_2\text{O}$  (fest)  $+91500$  cal. (de Forcrand, C. r. 98. 738). Neutralisationswärme von  $\frac{1}{2} \text{SO}_2$  (gelöst)  $+ \text{Na}_2\text{O}$  (gelöst)  $= +14660$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. 169), von  $\text{SO}_2$  (gelöst)  $+ \text{Na}_2\text{O}$  (gelöst)  $= +28970$  cal. (J. Thomsen),  $+30400$  cal. (de Forcrand l. c.). Lösungswärme von  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} = -11100$  cal., von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (anhydrisch, aus dem Hydrat durch Erhitzen auf  $50^\circ$  dargestellt)  $+1250$  cal. Bei der Aufnahme von  $7\text{H}_2\text{O}$  Krystallwasser werden  $1360$  cal. frei (de Forcrand, A. ch. [6] 3. 242).

Anwendung. Wird wie Natriumthiosulfat als Antichlor benutzt; wirkt konservirend und wird deswegen den Zuckersäften, auch dem Wein zugesetzt, sowie dem in der Weissgerberei verwendeten Eigelb.

$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{KNaSO}_3$  entsteht, wenn Natriumamalgam auf Kaliumthiosulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) oder Kaliumtrithionat einwirkt (Spring, B. 7. 1161). Krystallisirbar. Dieselbe Verbindung stellte Hartog (Am. Journ. of Pharm. 20. Nr. 3; Repert. 1. 174; C. r. 109. 179; Ch. C. 1889. [2] 397) dar, indem er Natronlauge zu  $\text{K}_2\text{SO}_3$  (anhydrisch) fügte; aus der konz. Lsg. schied sich zuerst  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , dann das Doppelsulfit, endlich  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (in Folge Oxydation) ab. Lösungswärme  $-2710$  cal. Wärmetönung bei der Bildung des Doppelsalzes aus den Komponenten (beide in festem Zustande)  $+3760$  cal., (beide in Lsg.)  $-11010$  cal.

$\text{NaKSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhielten Röhrig (J. pr. 145. 250), Schwicker (B. 22. 1728) und Barth (Z. phys. Chem. 9. 170) aus einer konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{KHSO}_3$ -Lsg. in Nadelchen, resp. harten, gelblichen Kryst.; der letztere auch durch Neutralisation von  $\text{NaHSO}_3$  mit  $\text{KHCO}_3$  und Verdunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in gelblichen, undeutlichen Kryst. Die (Strecker'sche) Reaktion gegen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  im zugeschmolzenen Rohre bei  $400^\circ$  erwies, dass die auf verschiedene Weise dargestellten Salze isomer sind; aus dem einen resultirt die Doppelverbindung  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}, \text{NaJ}$ , aus dem andern  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}, \text{KJ}$ . (Hierin

liegt eine Bestätigung der Ansicht, dass in der schwefligen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und deren neutralen Salzen die H-, resp. Metallatome verschiedenartig gebunden sind, Schwicker l. c.).  $\text{KNaSO}_3$  vereinigt sich mit 1 Mol.  $\text{NaHSO}_3$  zu komplizirteren Verbindungen. Von solchen sind dargestellt:

$\text{KNa}_2\text{H}(\text{SO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , auch durch Sättigen einer Lsg. von  $\text{NaHSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in weissen Krystalltafeln erhalten, die an der Luft  $\text{SO}_2$  verlieren, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind und sauer reagiren. Die konz. Lsg. von Kaliumnatriumsulfit gab, mit der äquivalenten Menge  $\text{KHSO}_3$  vermischt, glänzende, wasserhelle Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{NaK}_2\text{H}(\text{SO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Schwicker l. c.).

Saures Natriumsulfit  $\text{NaHSO}_3$  wird aus einer mit  $\text{SO}_2$  ges. konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Krystallisation oder Ausfällen mit Alk. erhalten (Gay-Lussac; Welter; Muspratt; Röhrig, J. pr. 145. 223). Trübe, Lackmus röthende Kryst. von schwefligem Geschmack. In  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich schwierig lösl. (schwerer als  $\text{NaHCO}_3$ ) und durch Alk. aus der Lsg. fällbar. Zersetzt sich an der Luft unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung, beim Erhitzen entweichen S und  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bleibt zurück; im zugeschmolzenen Rohr zerfällt es nach:  $6\text{NaHSO}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Barbaglia und Gucci, B. 13. 2325; Ch. C. 1881. 114). Eine verd. Lsg. von J in KJ wirkt ein nach:  $2\text{NaHSO}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Sokolow und Malcewsky, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 1881. [1] 169; B. 14. 2058; Ch. C. 1881. 434; siehe auch Otto, A. 229. 171; Ch. C. 1891. [2] 49); nach Spring und Bourgeois (A. 229. 707; Ch. C. 1892 [1] 145, 372) entsteht keine Dithionsäure, die Reaktion verläuft vielmehr folgendermassen:  $2\text{NaHSO}_3 + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_4 + 4\text{HJ}$ . Neutralisationswärme von  $2\text{SO}_2$  (gelöst) +  $2\text{NaOH}$  (gelöst) = +31740 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 169), +33300 cal. (de Forcrand, C. r. 98. 739).

$\text{NaHSO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  gibt Clarke an.

$2(\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SO}_2) + \text{H}_2\text{O}$  (wahrscheinlich  $2\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) erhielt Rammelsberg aus der warmen sauren Lsg. der vorigen in kleinen, glänzenden Prismen; Röhrig bestätigt die Existenz desselben.

Natriumpyrosulfit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  entsteht durch Uebersättigen einer konz. Sodalsg. (oder Lsg. von Natriumalkoholat, Endemann, A. 140. 337) mit  $\text{SO}_2$ , es kryst. aus der erkalteten Lsg. wasserfrei (Schultz-Sellaek, J. pr. 110. 459; Röhrig, J. pr. 145. 224). Zur Darstellung im Grossen ist empfohlen worden, gasförmiges  $\text{SO}_2$  in trockenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  einzuleiten (Carey und Hurter, B. 17. 33c). Verliert an der Luft allmählich  $\text{SO}_2$  und geht in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über; bei vorsichtigem Erhitzen auf  $80^\circ$  entwickelt es 1 Mol.  $\text{SO}_2$ , bei raschem Erhitzen S und  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bleibt zurück (Schultz-Sellaek l. c.).

Wärmetönung bei der Bildung aus  $2\text{SO}_2$  (Gas) +  $\text{Na}_2\text{O}$  (fest) = +109800 cal., aus den Elementen +348400 cal., aus  $\text{SO}_2$  (Gas) +  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (anhydritsch) = +18800 cal. Lösungswärme -5240 cal. bei  $10^\circ$ . Bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf die Lsg. werden 28200 cal. entwickelt. Eine Zersetzung des Salzes in der Lsg. konnte aus den thermischen Messungen bei der Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht sicher festgestellt werden (vergl.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) (de Forcrand, C. r. 98. 739).

$4\text{NaKS}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$  erhielt Hartog (Am. Journ. of Pharm. 20. Nr. 3; Ch. C. 1889. [2] 397; 1892. [2] 200) durch Sättigen einer



Lsg. von 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{SO}_2$  und Zufügen von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Grosse Kryst., die oberhalb  $90^\circ$  zersetzt werden. Lösungswärme  $-30390$  cal. Wärmetönung bei der Bildung aus  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{fest}) + \text{K}_2\text{O}(\text{gelöst}) = 4\text{SO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}(\text{gelöst}) + 16810$  cal.; aus  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{fest}) + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{fest}) + 9\text{H}_2\text{O} = +25,88$  cal.

### Natriumsulfat.

#### Normales oder neutrales Natriumsulfat.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; MG. 141,81; 100 Thle. enthalten 32,43 Na, 22,55 S, 45,02 O.

Geschichtliches. Zum ersten Male beschrieben wurde dieses Salz (mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) von Glauber (in der Schrift „De natura salium, 1658“), welcher es aus dem Rückstand von der Darstellung der HCl mittelst NaCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewann. Wegen seiner angeblich sehr heilkräftigen Wirkungen nannte man es früher Sal mirabile Glauberi (siehe Roscoe-Schorlemmer, II. 1879. 98).

Vorkommen. Wasserfrei als Thénardit (z. B. in Spanien), in Doppelsalzen: Glauberit ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Astrakanit oder Blödit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Stassfurth). Mit anderen natürlichen Na-Verbindungen (Trona, Boronatocalcit) kommt es gelegentlich zusammen vor. Wasserhaltiges  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  findet sich z. B. in Spanien in bedeutenden Lagern (siehe Graham-Otto, III. 1884. 327; Gmelin-Kraut, II. 1. 182). Gelöst ist es in den meisten natürlichen Wässern enthalten, in Salzseen (Russland), Mineralwässern, besonders auch Salzsoolen.

Bildung und Darstellung. Die in der Technik gebräuchlichen Methoden haben zum Theil in den einfachsten Bildungsreaktionen ihre Grundlage, wie die Zersetzung von NaCl oder  $\text{NaNO}_3$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Näheres hierüber siehe bei Sodafabrikation nach Leblanc. Sehr mannigfaltig sind die (ebenfalls technischen) Darstellungsweisen, bei welchen man nicht eben die Gewinnung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sondern die vollständige Ausnutzung der von der Natur gebotenen S- und Na-haltigen Materialien (Salzwasser, Abraumsalze) im Auge hat.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lässt man hierbei stets durch doppelte Umsetzung sich bilden. Als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Kochsalzes wird es aus der Mutterlauge des Meerwassers, besonders auch aus dem Pfannenstein, der beim Versieden der Salzsoole bleibt (siehe NaCl) dargestellt. Letzterer besteht wesentlich aus dem Doppelsalz  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , mit NaCl gemengt; durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  wird ihm zuerst NaCl entzogen, dann das Doppelsalz zerlegt und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Lsg. gebracht. Aus dem Lösungsgemisch von  $\text{MgSO}_4$  (Kieserit) und NaCl kryst. in der Winterkälte (bei  $-3^\circ$ ) Glaubersalz, während  $\text{MgCl}_2$  gelöst bleibt. Das Verfahren ist auch auf die bei der Darstellung von NaCl aus dem Meerwasser bleibende Mutterlauge anwendbar (W. J. 185. 289; 1868. 280; 1875. 392). Dieselbe Umsetzung findet, auch unter gleichen Bedingungen, zwischen  $\text{FeSO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und NaCl statt.  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$

ergeben auch beim Glühen mit  $\text{NaCl}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; im ersten Falle entweicht  $\text{HCl}$  und es bleibt neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  etwas  $\text{MgSO}_4$  (Ramon de Luna, A. 96. 104; J. 1855. 853), im zweiten Falle verflüchtigt sich  $\text{FeCl}_3$ , ein Theil des  $\text{Fe}$  bleibt als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zurück,  $\text{Cl}$  entweicht. Aus  $\text{MgSO}_4$  wird es beim Fällen der Magnesia alba als Nebenprodukt gewonnen.

Als geeignete Verfahren werden noch angegeben: Man calcinirt  $\text{NaCl}$  mit Schwefelkies (oder Schwefelkies haltender Braunkohle) und extrahirt aus dem Produkt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Vogl und Figge (B. 19. 1890) mischen  $\text{NaCl}$  und Gips mit  $\text{MgO}$  und glühen mit überhitztem Wasserdampf;  $\text{HCl}$  entweicht und ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  bleibt zurück. Statt  $\text{MgO}$  kann auch  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$ , statt  $\text{CaSO}_4$  auch  $\text{MgSO}_4$  verwandt werden. Baur (Patentbl. 11. 621; Ch. C. 1890. [2] 776) empfiehlt, Kryolith ( $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ) mit Gips zusammenzuschmelzen oder beides mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu erh. Das Produkt ist ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{F}_6$ , aus dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgelaugt wird. Bei allen diesen Verfahren gewinnt man  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Glaubersalz. Ueber andere Methoden siehe Gmelin-Kraut (II, 1. 182); Wagner (Regesten der Sodafabrikation 1866).

Zur Darstellung von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus dem häufiger vorkommenden Glaubersalz erh. man die ges. Lsg. auf eine T. von 33 bis 40°; es kryst. dann das wasserfreie Salz aus. Eine stark alkalische Lsg. gibt schon bei gewöhnlicher T. das wasserfreie Salz (Schultz-Sellack, J. pr. [2] 2. 459; Ch. C. 1871. 67). Glaubersalz, das bei 40 bis 50° im Wasserdampf geschmolzen wurde, scheidet bei Zusatz von  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  oder beidem das wasserfreie Salz ab (Pechiney, B. 11. 1701; Ch. C. 1878. 816).

**Eigenschaften.** Das wasserfreie Salz kryst. in Octaëdern des rhombischen Systems (Mitscherlich, P. A. 12. 138). Geschmack bitter und salzig. SG. 2,655 als Mittel aus vielen Bestimmungen von Filhol, Karsten, Quincke, Kremers etc., beim S. 2,104 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). S. 861 oder 865° (Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273), 843° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079). In Weissglühhitze verflüchtigt es sich, bei unvollständiger Verdampfung reagirt der Rückstand alkalisch (Boussingault, A. ch. [4] 12. 427; J. 1867. 151). Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme, die von  $\text{NaCl} = 1$  gesetzt,  $= 0,066$  (Bunsen, A. 138. 263; J. 1866. 770). Etwas hygroskopisch. Löst sich bei niedriger T. unter Wärmeabsorption, bei 21° und höherer T. unter Wärmeentwicklung (Berthelot, C. r. 78. 1712; Ch. C. 1874. 472). Die Lösungswärme ist um so grösser, je höher die T.; bei 40° steigt die T. um 2,1°, bei 100° um 10,4° (de Coppet, C. r. 79. 167; Ch. C. 1874. 530). Löslichkeit und Verhalten der Lsgn. siehe unten. In ges.  $\text{NH}_3$ -Flüss. ist  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  viel leichter lösl. als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1 Liter  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 20° mit  $\text{NH}_3$  ges., löst 6,32 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) Giraud (Bl. 43. 552; Ch. C. 1885. 530; B. 18. 427 c).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,297° (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20); nach Raoult (A. ch. [5] 21. 404) 0,249°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 35,4. Spez. Wärme zwischen 28 und 57° 0,2293 (Schüller, P. A. 136. 70. 235) zwischen 17



und  $98^{\circ}$  0,23115 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243).  
 Spez. Wärme (bei  $18^{\circ}$ ) für Lsgn. der Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 65\text{H}_2\text{O} = 0,892$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 100\text{H}_2\text{O} = 0,920$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 200\text{H}_2\text{O} = 0,955$   
 (J. Thomsen, P. A. 142. 337); für Lsgn., enthaltend auf 2 Aeq.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

	25	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	
		0,8753	0,9250	0,9376	} zwischen 19 u. $24^{\circ}$
Mol.-Wärme		912	1796	3583	
Spez. Wärme	0,8191	1,8784	0,9270	0,9596	} zwischen 21 u. $52^{\circ}$
Mol.-Wärme	485	915	1800	3591	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. N. 1876. 289).

Elektrisches Leitungsvermögen, bezogen auf das von  $\text{Hg} = 1$ , =  $3680 \cdot 10^{-8}$  (Braun, B. 7. 960). Optische Refraktion einer verd. Lsg.  $\mu = 0,271$ , Mol.-Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) 38,5 (Doumer, C. r. 110. 41).

**$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .** J. Thomsen gibt an (B. 11. 2042), dieses Hydrat beim Erhitzen einer bei  $30^{\circ}$  ges. Lsg. von Glaubersalz erhalten zu haben; es verliert das Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  schon beim schwachen Erwärmen. Dieses  $\text{H}_2\text{O}$ -Mol. wird nach ihm unter viel bedeutenderer Wärmeentwicklung (2300 cal.) aufgenommen, als die übrigen 9 im Glaubersalz (1870 cal.). De Coppet bestreitet die Existenz dieses Hydrats (B. 12. 248).

**$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .** Glaubersalz (22 Thle.) wird in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (10 Thln.) gelöst und in einem Kolben erh., der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, durch welchen zwei nach abwärts gebogene Glasröhren gehen (d. h. unter Abschluss der äusseren Luft). Nach dem Erkalten saugt man  $40^{\circ}$  warmen Alk. (vom SG. 0,835) ein; es kryst. dann nur dieses Hydrat in durchsichtigen rhombischen oder tetragonalen Säulen (Faraday, P. A. 6. 82; Marignac, A. Min. [5] 12. 43; J. 1857. 138; de Coppet, Bl. [2] 17. 146). An der Luft werden die Kryst. trübe und matt; die bei Luftzutritt ausgeschiedenen werden schnell weiss und es bildet sich  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Ziz, Schw. 15. 166). Beim Erwärmen verlieren sie allmählich alles  $\text{H}_2\text{O}$  und werden zugleich trübe (Löwel, A. ch. [3] 33. 334; J. 1851. 333).

**$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .** Glaubersalz, Sal mirabile Glauberi, kryst. aus der Lsg. unter den gewöhnlichen Verhältnissen, an freier Luft, beim Verdunsten oder Erkalten der Lsg. unterhalb  $33^{\circ}$ . Bei der Krystallisation dehnt sich die Lsg. aus, um so stärker, je verdünnter sie ist (Lefebvre, C. r. 70. 684; Ch. C. 1870. 258; Selmi, J. ph. 8. 123; Berzelius, J. 26. 52), gleichzeitig steigt die T. (von  $0^{\circ}$  bis  $17,5$  und  $18^{\circ}$ ), bei Kryst. übersättigter Lsgn. bis über  $32^{\circ}$  (Löwel). Sehr grosse monokline Kryst., von lang-prismatischem Habitus (Rammelsberg, Kryst. Chem. 83; Neueste Forschungen 35). SG. 1,481 (Mittel der Bestimmungen von Stolba, Schiff, Filhol etc.), 1,462 (ebenfalls Mittelwerth) (Clarke, Const. of nat. I. 1873). An der Luft verwittern sie und verlieren alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Gay-Lussac, Mulder). Schmelzen theilweise bei  $33^{\circ}$ , indem sich wasserfreies Salz ausscheidet, ein anderer Theil im Krystallwasser gelöst bleibt (Faraday, Löwel). Während des Schmelzens ändert sich nach Debray (C. r. 66. 194) die Tension des entweichenden Wasserdampfes nicht. Kalter Alk.

entzieht dem gepulverten Glaubersalz kein  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei  $37,5^\circ$  entsteht ein Salz mit  $32,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$  ( $4\text{H}_2\text{O} = 33,6\%$ ); auch aus der kaltges. Lsg. wird Glaubersalz durch Alk. gefällt (Brandes und Firnhaber, Br. Arch. 7. 151). Aus der übers. Lsg. scheidet Alk.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  aus (Schiff, A. 106. 111; J. 1858. 50), aus einer gewöhnlichen Lsg. Alk. von  $36$  bis  $40^\circ$  dasselbe Hydrat (Löwel). Löslichkeit in Alk. von  $10$  Gewichtsprozent bei  $15^\circ = 14,35$ , von  $20$  Gewichtsprozent  $5,6$ , von  $40$  Gewichtsprozent  $1,3$  (Schiff, A. 118. 365; J. 1861. 87).  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  löst sich unter Wärmeabsorption in  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Vermischen von  $30$  Thln. der Kryst. mit  $100$  Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $12,5^\circ$  sinkt die T. um  $6,8^\circ$  (Rüdorff, B. 2. 68; J. 1869. 223; siehe auch Hanamann, Pharm. Viertelj. 13. 7).

Die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  steigt von  $0$  bis  $34^\circ$  mit der T., wie die folgende Tabelle ausweist:

T.	0	10	15	18	20°
Löslichkeit	5,02	9,00	13,20	16,80	19,40 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
T.	25	26	30	33	34°
Löslichkeit	28,00	30,0	40,0	50,76	55,0 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Bei  $34^\circ$  (wo das Salz im Krystallwasser zu schmelzen beginnt) und höherer T. geht  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  in das wasserfreie Salz über. Zugleich vermindert sich allmählich die Löslichkeit von circa  $55$  auf  $49,53$  (gelegentlich kann man auch bei  $36$  bis  $40^\circ$   $55$  bis  $56\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf  $100\text{H}_2\text{O}$  vorübergehend in Lsg. erhalten). Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt von  $17$  bis  $18^\circ$  an stetig ab; vergl. dazu die folgenden Tabellen:

Durch Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  erhaltene Lsg.:

T.	18	20	25	26	30	33	34	36°
Löslichkeit	53,25	52,76	51,53	51,31	50,37	49,71	49,53	49,27

Lsg. des Glaubersalzes von über  $34^\circ$ :

T.	35	40	45	50	55	60	65	70°
Löslichkeit	50,2	48,8	47,7	46,7	45,9	45,3	44,8	44,4 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
T.	75	80	85	90	95	100	103,5°	
Löslichkeit	44	43,7	43,3	43,1	42,8	42,5	42,2 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	

Unterhalb  $17^\circ$  bilden sich aus der Lsg. des wasserfreien Salzes Kryst. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (wenn nicht in Folge von Luftzutritt oder Einführung von Glaubersalzkryst.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden wird). Die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  steigt von  $0$  bis  $26^\circ$  mit der Temperaturzunahme:

T.	0	10	13	15	16	17°
Löslichkeit	19,62	30,49	34,27	37,43	38,73	39,99 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
T.	18	19	20	25	26°	
Löslichkeit	41,63	43,35	44,73	52,94	54,97 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	

Bei  $27^\circ$ , dem S., geht dieses Hydrat wieder in das wasserfreie Salz über.

Die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist somit für gewisse T. eine mehrfache, und zwar zwischen  $0$  und  $18^\circ$  zweifach (von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), zwischen  $18$  und  $26^\circ$  dreifach (von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,



$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), von 26 bis  $34^\circ$  wiederum zweifach (von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), oberhalb  $34^\circ$  besteht für jede T. nur ein Werth (von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Löwel, A. ch. [3] 49. 32).

Im Zusammenhang mit der Aenderung der Löslichkeit bei  $34^\circ$  steht die von Nicol (B. 15. 1931) beobachtete plötzliche Aenderung des Ausdehnungskoeffizienten des Glaubersalzes; während derselbe bis zu jener T. 0,000470 ist, sinkt er gleich oberhalb bis auf 0,000385.

Nach Tilden und Shenstone (Soc. 35. 345; B. 16. 2486) nimmt die Löslichkeit zwischen 160 und  $250^\circ$  wieder zu.

Tabellen über die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sind noch aufgestellt worden von: Brandes und Firnhaber (Br. Arch. 7. 151), Pfaff (A. 99. 224; J. 1856. 275), C. Möller (P. A. 117. 386; J. 1862. 11), Diacon (J. 1866. 61). SG. der Lsgn. bei  $15^\circ$  (Gerlach, Fr. 8. 287):

Prozentgehalt SG.	1 1,0091	2 1,0182	3 1,0274	4 1,0365	5 1,0457	6 1,0550 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
Prozentgehalt SG.	7 1,0644	8 1,0737	9 1,0832	10 1,0927	11 1,1025 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	
Prozentgehalt SG.	1 1,004	2 1,008	3 1,013	4 1,016	5 1,020	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
Prozentgehalt SG.	6 1,024	7 1,028	8 1,032	9 1,036	10 1,040	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
Prozentgehalt SG.	11 1,044	12 1,047	13 1,052	14 1,056	15 1,060	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
Prozentgehalt SG.	16 1,064	17 1,069	18 1,073	19 1,077	20 1,082	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
Prozentgehalt SG.	21 1,086	22 1,090	23 1,094	24 1,098	25 1,103	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
Prozentgehalt SG.	26 1,107	27 1,111	28 1,116	29 1,120	30 1,125	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$

Andere Bestimmungen: Schiff (A. 108. 326; J. 1858. 37; A. 110. 70; J. 1859. 42) etc., siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 190). Mac Gregor (Ch. N. 62. 223 und 232; Ch. C. 1890. 2. 939) stellte eine Beziehungsgleichung auf zwischen Dichte und Prozentgehalt bei verschiedenen Tn.:  $D_t = d_t + 0,0091267 p$ , wo  $D_t$  = SG. der Lsg. vom Prozentgehalt  $p$  an  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Salz bei der T.  $t$ , bezogen auf die Dichte ( $d_t$ ) von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  bei derselben T. Ueber die Vol.-Veränderungen der Lsgn. beim Erwärmen siehe Kremers (P. A. 114. 41; J. 1861. 60; Marignac, J. 1870. 108). Sied. der ges. Lsg.  $103,17^\circ$  (Löwel l. c.),  $103,5^\circ$  (Mulder, Scheik. Verh. 1864. 120),  $105^\circ$  (Kremers),  $100,8^\circ$  (Gerlach).

Aus der kochenden ges. Lsg. scheidet sich zuerst an der Oberfläche wasserfreies Salz, bei  $30^\circ$  Glaubersalz in Kryst. aus. Die bei  $50^\circ$  ges. Lsg. gibt in der Regel erst nach längerem Aufbewahren und bei beschränktem Luftzutritt das letztere Hydrat, unter anderen Umständen auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Löwel). Solche übersättigte Lsgn. erkalten langsamer als  $\text{H}_2\text{O}$  und zeigen die Eigenschaften von Lsgn. dieser Art besonders gut. Eine Zusammenstellung der Litteratur, betreffend Untersuchungen über übersättigte Lsgn., siehe Gmelin-Kraut (5. Aufl. I. 9 und II. 1. 189); bemerkenswerth sind die Arbeiten von Löwel (A. ch. [3] 29. 62; J. 1850. 294; A. ch. [3] 33. 334; J. 1851. 331),

Schiff (A. 106. 111; J. 58. 50; A. 111. 68; J. 1859. 53); Gernez (C. r. 60. 833; 61. 71, 299 und 847; J. 1865. 74, 78; C. r. 78. 283); Tomlinson (Ch. N. 18. 2; 20. 277; J. 1868. 43; 1869. 51); de Coppet (C. r. 73. 1324; Ch. C. 1871. 401 und 817; J. 1871. 35; Bl. [2] 17. 146; C. r. 78. 194 und 498; Bl. [2] 21. 561), Liversidge (B. 5. 941); Scherbatscheff (Bl. [2] 21. 413; Ch. C. 1889. 1. 275).

Wärmetönung bei der Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus den Elementen  $+328590 \text{ cal.}$ , aus  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = +125590 \text{ cal.}$ , aus  $\text{Na}_2 + \text{O}_2 + \text{SO}_2 = +257510 \text{ cal.}$ , der Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{Na}_2 + \text{O}_2 + \text{SO}_2$  (gelöst)  $= +186640 \text{ cal.}$  Neutralisationswärme von:  $\text{Na}_2\text{O}$  (gelöst)  $+ \text{SO}_3$  (gelöst)  $= +31380 \text{ cal.}$  (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 100),  $+31740 \text{ cal.}$  (Berthelot, A. ch. [5] 4. 106, 127); von:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (fest)  $+ 2\text{NaOH}$  (fest)  $= \text{Na}_2\text{SO}_4$  (fest)  $+ \text{H}_2\text{O}$  (fest)  $= +69400 \text{ cal.}$  (Berthelot l. c.). Bei Einwirkung von  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{SO}_3$  (gelöst) auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (gelöst) werden 790 resp. 1260 cal. gebunden (J. Thomsen l. c. I. 101, 165). Lösungswärme von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = +460 \text{ cal.}$  (J. Thomsen l. c. III. 122),  $+760 \text{ cal.}$  (Berthelot l. c.); beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  von  $7^\circ$  ist die Wärmetönung  $= 0$  (Berthelot, A. ch. [5] 29. 305). Ueber die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. siehe J. Thomsen I. 84; Berthelot fand die Formel (für  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 100\text{H}_2\text{O}$ ):  $0,22 + 0,0263(t-15)$  (A. ch. [5] 29. 305).

Wärmetönung bei der Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  aus  $2\text{NaOH} + \text{SO}_3 = +92330 \text{ cal.}$  Lösungswärme dieses Hydrats  $-1900 \text{ cal.}$  (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 232). Bei der Aufnahme von 10 Mol. Krystallwasser werden 19220 cal. entwickelt; Lösungswärme dieses Hydrats  $-18760 \text{ cal.}$ ,  $-18100 \text{ cal.}$  (Berthelot l. c.). Das erste Mol. wird unter Freiwerden von 2360 cal. gebunden; jedes der folgenden gibt nur 1870 cal. (siehe oben). Die Verdünnungswärme ist negativ und kann beträchtliche Werthe erreichen, z. B. für eine Lsg.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 50\text{H}_2\text{O}$ , verd. mit  $800\text{H}_2\text{O} - 1480 \text{ cal.}$ , für die Lsg.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 400\text{H}_2\text{O}$ , verd. mit  $800\text{H}_2\text{O}$  nur  $-100 \text{ cal.}$  (J. Thomsen l. c. III. 86).

Pickering (Soc. 1884. 686; B. 18. 2c; Ch. C. 1884. 963) fand die Lösungswärme des wasserfreien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  je nach der Bereitungsart desselben verschieden. Für das bei  $150^\circ$  oder niedrigerer T. entwässerte oder durch Kochen der ges. Lsg. wasserfrei ausgeschiedene Salz ist sie  $+57 \text{ cal.}$ ; für das bis zur Rothglut erh. Salz  $+760 \text{ cal.}$ , für das vorher geschmolzene  $+857 \text{ cal.}$  Das durch Glühen erhaltene Salz (die  $\beta$ -Modifikation) behält beim Aufbewahren seine Lösungswärme; das geschmolzene Salz ( $\alpha$ -Modifikation) dagegen ergab nach 3 Monaten eine Lösungswärme von nur  $+438 \text{ cal.}$  Pickering behauptet auf Grund dieser Ergebnisse, dass die Wärmemengen, welche bei der Aufnahme der 10 Mol. Krystallwasser entwickelt werden, für alle Mol. gleich sind (im Gegensatz zu J. Thomsen, siehe oben). Denn setzt man die Lösungswärme des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gleich der für die  $\alpha$ -Modifikation gefundenen (der grössere Werth), so ergibt sich für das zuerst aufgenommene Mol.  $+1960 \text{ cal.}$

Durch Glühen mit Kohle wird  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{S}$  (vollständig?) reduziert; dabei entwickelt sich nach Unger (A. 63. 240) und Scheurer-Kestner (A. ch. [4] 1. 412) nur  $\text{CO}_2$ , kein  $\text{CO}$  (vergl. auch Stromeyer, A. 107. 372). Wie Mactear (B. 11. 1696) angibt, variiert die Wirkung der Kohle mit der T. Bedeutend über Roth-



glut verläuft die Reaktion nach:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$ ; bei Dunkelrothglut nach:  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{C} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}_2 + \text{CO}$ . Durch CO wird  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  leichter zersetzt als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Berthelot, A. ch. [6] 21. 404; siehe auch Stammer, P. A. 82. 135; J. 1851. 307). HCl-Gas treibt bei Kirschrothglut (auch aus trockenem Salz?)  $\text{SO}_3$  aus und führt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in NaCl über (Boussingault, C. r. 78. 593); ebenso wirkt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (H. Rose, P. A. 85. 443; siehe dagegen Nicholson, Ch. N. 26. 147). Beim Calciniren mit  $\text{CaCO}_3$  wird es nicht zersetzt (Scheurer-Kestner l. c.).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wirkt in Weissglut, aber nur bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  ein, leichter ein Gemenge von  $\text{SiO}_2$  und C. Wässrige HCl zerlegt es in NaCl und  $\text{NaHSO}_4$  (Kane; Bolley, A. 75. 241; J. 1850. 274). Die Lsg. verhält sich bei der Elektrolyse wie die von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 184).

**Anwendung.** Das wasserfreie Salz findet in der Glasfabrikation, in bedeutenderer Menge aber in der Sodafabrikation Verwendung. Das Glaubersalz dient als Arzneimittel, ist auch Bestandtheil einer häufig angewandten Kältemischung (16 Thle. des Salzes mit 11 Thln. konz. HCl übergossen).

**Natriumsulfatnatriumfluorid**  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaFl}$ . Nebenprodukt bei der Darstellung von NaFl unter Anwendung  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltiger HFl. Es kryst. aus der Mutterlauge von NaFl in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, decrepitiert beim Erhitzen und schmilzt bei Rothglut. Ohne Zersetzung aus  $\text{H}_2\text{O}$  umzukrystallisiren (Marignac, A. Min. [5] 15. 236; J. 1859. 106).

Kryst. Doppelverbindungen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unbestimmter Zusammensetzung, in denen aber beide Salze stets in einfachen Molekularverhältnissen zu einander stehen sollen (Rammelsberg, Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. 17. 56; J. 1865. 3), sind aus den Lsgn. der zusammengeschmolzenen Gemische beider Salze oder von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und NaCl erhalten worden; ferner aus Lsgn. von 100 Thln.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf 50 bis 200 Thle.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etc. bei 15 bis 28° (Scacchi, Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellsch. 17. 35; J. 1865. 3). Sechseckige Tafeln des hexagonalen Systems. SG. des Doppelsalzes  $3\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 15° 2,668, geschmolzen 2,671. Leichter schmelzbar als  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . 40,8 Thle. in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 103,5° lösl. Dasselbe Doppelsalz wird nach Penny (Phil. Mag. [4] 10. 401; J. pr. 67. 266; J. 1855. 332) bei der Verarbeitung von Kelp gewonnen (plate sulfate). Während der Krystallisation dieses Salzes aus der Kelp-Lauge beobachteten Penny und Scacchi eine intensive Lichterscheinung (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 228, siehe daselbst auch Angaben über die Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsgn., vergl. ferner Karsten, Phil. der Chem. 1843. 99).

Ueber die Eigenschaften der Schmelzgemische von NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und KCl ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  und NaCl) siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 212, 230).

**Dreiviertelgesättigtes Natriumsulfat**  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , nach Mitscherlich zum Theil auch ohne  $\text{H}_2\text{O}$ . Von Thomson (Ann. Phil. 26. 436; P. A. 6. 80) und Mitscherlich (P. A. 39. 198) entdeckt.

Entsteht beim Vermischen der Lsgn. von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und kryst. beim Verdampfen der Lsg. in monoklinen Prismen (Marignac, A. Min. [5] 12. 45; J. 1857. 139). H. Rose erhielt das Salz einmal beim Umkryst. von  $\text{NaHSO}_4$  in rhombischen Prismen. Aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  kryst. neutrales  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zum Theil mit eigenthümlichem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt ( $2\frac{1}{2}$  und 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) (H. Rose, P. A. 82. 545; A. 80. 233).

**Saures Natriumsulfat**  $\text{NaHSO}_4$ ; MG. 119,815; 100 Thle. enthalten 19,19 Na, 0,84 H, 26,69 S, 46,72 O. Bildung und Darstellung. Man erh. 1 Mol. trockenes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 1 Mol. Schwefelsäurehydrat (Vitriolöl), bis das Gemenge bei dunkler Rothglut ruhig fließt (Berzelius), bei stärkerer Hitze entsteht auch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Die Lsg. der Masse in 2 Thln. heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gibt, bei  $150^\circ$  verdunstet, wasserfreie Kryst. von  $\text{NaHSO}_4$  (Marignac, A. Min. [5] 12. 47; J. 1857. 139). Aus der Lsg. des Glaubersalzes in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kryst. ebenfalls die Verbindung. Lange vierseitige Säulen des triklinen Systems, die an der Luft rasch eine matte Oberfläche erhalten. SG. 1,8. Verliert auch bei  $150^\circ$  nicht an Gewicht, schmilzt oberhalb  $315^\circ$  und gibt bei stärkerer Hitze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab (Graham, Phil. Mag. J. 6. 331); ein Theil zerfällt in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Kraut).  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es leicht in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ebenso wirkt Alk. (Brandes und Firnhaber, Br. Arch. 7. 173; Henry und Soubeiran, J. Pharm. 11. 437).

$\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird auf gleiche Weise, aber in der Kälte in grossen, monoklinen Kryst. erhalten, die an feuchter Luft  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen (Mitscherlich und H. Rose, P. A. 82. 545; A. 80. 233; J. 1851. 300; Marignac, A. Min. [5] 12. 48; J. 1857. 140). Neutralisationswärme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst) +  $\text{NaOH}$  (gelöst) = +14700 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 106, 130), von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (fest) +  $\text{NaOH}$  (fest) =  $\text{NaHSO}_4$  (fest) +  $\text{H}_2\text{O}$  (fest) = +42700 cal. (Berthelot). Wärmetönung bei der Bildung aus  $\text{Na}_2 + \text{O}_2 + \text{SO}_2$  = +196310 cal., aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (fest) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (fest) = +16000 cal. (Berthelot), aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst) = -1870 cal. Bei der Einwirkung von 2 und 4 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst) auf 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  werden 2350 resp. 2680 cal. gebunden (Thomsen, Thermochem. Unters. I. 100). Lösungswärme -760 cal. (?) (Berthelot), +1190 cal. (J. Thomsen l. c. III. 232). Die Verdünnungswärme ist positiv und erreicht Werthe von mehr als 1000 cal. (1190 cal. für die Lsg.  $\text{NaHSO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , mit  $800\text{H}_2\text{O}$  verd. (J. Thomsen l. c. III. 93).

Saures Natriumsulfat dient nach Wolters zur Fabrikation von  $\text{SO}_3$  und rauchender Schwefelsäure.

$\text{NaH}_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  werden von Brindley (Soc. Chem. Ind. 11. 1004; Ch. C. 1893 [1] 630) angegeben; sie sind durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NaHSO}_4$  bei 200 bis  $300^\circ$  erhalten worden.

**Natriumpyrosulfat**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ; 100 Thle. enthalten 20,75 Na, 28,86 S, 50,39 O entsteht durch Glühen von  $\text{NaHSO}_4$  (im luftverdünnten Raum vollzieht sich die Zersetzung schon bei  $260$  bis  $320^\circ$ ; Baum, B. 20. 752c; Ch. C. 1887. 1420) oder Erhitzen von  $\text{NaCl}$  mit  $\text{SO}_3$  (gleichzeitig entsteht Pyrosulfurylchlorid  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ ); es scheidet sich auch aus einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in warmer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus.



Ist nach Dietzenbacher (C. r. 61. 126; J. 1865. 143) im rauchenden Vitriolöl des Handels enthalten und daraus durch  $\text{HNO}_3$ , Königswasser, Cl, Alk. und Ae. fällbar. Bei lebhaftem Rothglühen zerfällt es in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_3$ .

Ein dem Kaliumquadrisulfat  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechendes Na-Salz erhielt Lescoeur (C. r. 78. 1044; B. 7. 653) auf analoge Weise wie jenes in säulenförmigen Kryst., die bei  $90^\circ$  schmelzen und bei  $220^\circ$  ihr  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren. Es kann auch als übersaures Salz  $\text{NaHSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  aufgefasst werden.

Natriumoctosulfat darzustellen gelang Weber (B. 17. 2501) nicht;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vereinigen sich bei  $250^\circ$  und höherer T. nicht, es entsteht wahrscheinlich  $\text{NaHSO}_4$  (Schulze, B. 17. 2705).

**Natriumchlorosulfat** (?)  $\text{NaCl}, 4\text{SO}_3$ .  $\text{SO}_3$ -Dampf vereinigt sich mit NaCl zu einer breiartigen, später körnig-krystallischen Masse, welche annähernd obige Zusammensetzung zeigt (Schultz-Sellack, B. 4. 112). Eine ähnliche Verbindung erhielt Stahl (Berg- und Hüttenm. Ztg. 49. 341; Ch. C. 1890. [2] 799) aus der beim Kupferextraktionsprozess gewonnenen Lauge neben wasserhaltigem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in regulären Kryst. vom SG. 2,4 bis 2,5.

**Natriumjodosulfat**  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{J}_2$  entsteht neben Tetrathionsäure beim Auflösen von J in Natriumthiosulfat- ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -)Lsg.:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{J}_2 + \text{S}$ , und kryst. in länglichen Prismen, die bitter schmecken, neutral reagiren und 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. In 3,64 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  lösl. Unter Einfluss der Luft und des Lichtes sowie beim Erhitzen verliert es J; HCl macht Jodschwefelsäure frei,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  entbinden J, ersteres auch  $\text{SO}_2$ . Gibt mit Barytwasser und vielen Metallsalzen Niederschläge (Zinno, N. Repert. 20. 449; Ch. C. 1871. 759; Gmelin-Kraut II. 1. 202).

### Natriumthiosulfat.

#### Natriumhyposulfit.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; MG. 157,83.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 247,63; 100 Thle. enthalten 18,57 Na, 25,84 S, 19,34 O, 36,25  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bildungsweisen siehe Bd. I. 614. Darstellung. Im Laboratorium: 1. Trockenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 Thle.) wird mit gepulvertem S (1 Thl., in einer Porzellanschale bis zum S. des S unter Umrühren erh.; anfangs entsteht Schwefelleber (enthaltend  $\text{Na}_2\text{S}$ ), die durch die Luft allmählich (unter Verglühen) zu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oxydirt wird. Man löst dann in  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. und kocht das Filtr. mit S; die Lauge gibt nach dem Eindampfen reine Kryst. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Walchner, A. 46. 235). 2. Man stellt durch Neutralisation von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{SO}_2$  eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dar, fügt eine mit S ges. Natronlauge zu, bis die Lsg. sich schwach gelblich färbt, filtr. und bringt die Flüss. zur Kryst. (Liebig; Graham-Otto III. 1884. 353). Lenz (A. 40. 94) vermischt umgekehrt die Lsg. von S in NaOH mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; Capann (J. pr. 21. 310) leitet  $\text{SO}_2$  durch die mit S ges. Natronlauge. Fleck (D. 186. 365; W. J. 1862. 265)

vereinigt die Verfahren von Walchner und Liebig, indem er trockene Soda mit S röstet und das Produkt in die Schwefelalkalilauge einträgt. Beim Verdampfen der Lsg. kryst. zuerst wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dann Natriumthiosulfat. Von den früher gebräuchlichen technischen Verfahren (denen auch die eben beschriebenen beizuzählen sind), sind noch die folgenden anzuführen: Durch Glühen von Glaubersalz (4 Thle.) mit 1 bis 1,5 Thln. Kohle wird  $\text{Na}_2\text{S}$  bereitet, das in dünnen Lagen mit  $\text{SO}_2$  behandelt wird (Anthon, Ph. C. 1846. 418), oder in dessen Lsg. man  $\text{SO}_2$  einleitet:  $2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$  (Stromeyer). Unwesentliche Abänderungen machten Powell und Atkins (B. 10. 2246; Ch. C. 1878. 272) und Raynaud (Ch. C. 1887. 375). Am vortheilhaftesten ist gegenwärtig die Darstellung aus den Sodarückständen, wobei man im Allgemeinen nach zwei Methoden verfährt: Man oxydirt die Schwefelcalciumlauge durch O der Luft zu Calciumthiosulfat  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  (Townsend und Walker, D. 1861. 154; J. 1861. 172) oder leitet  $\text{SO}_2$  in die Calciumsulfidlsg.  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  wird durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  übergeführt (siehe Kopp, D. 140. 383; J. 1858. 92). Näheres darüber siehe bei Sodafabrikation.

Eigenschaften. Grosse, wasserhelle Säulen des monoklinen Systems (de la Provostaye, A. [3] 3. 358; Rammelsberg, Neueste Forschg. 23; Sénarmont, A. ch. [3] 41. 337; J. 1854. 156). Nach Parmentier und Amat (C. r. 98. 735; B. 17. 198c) kommt das Salz noch in einer anderen Krystallform vor. Aus der erkalteten konz. Lsg. kryst. freiwillig feine lange Nadeln unter geringerer Temperaturerhöhung als bei Entstehung der gewöhnlichen Kryst. Beim Trocknen gehen sie regelmässig unter Wärmeentwicklung in die gewöhnlichen Kryst. über; sie schmelzen bei  $32^\circ$ ; die Lösungswärme des schmelzenden Salzes beträgt  $-4400$  cal. Die gewöhnlichen Kryst. sind geruchlos, schmecken kühlend und bitter, zugleich alkalisch und schweflig (Vauquelin); dagegen ist die Reaktion nicht alkalisch. SG. 1,672 (Buignet), 1,734 (Schiff), 1,736 bei  $10^\circ$  (H. Kopp, A. 93. 129; J. 1855. 44), 1,667 bei  $19,5^\circ$  (Gerlach, Chem. Ind. 9. 241; Ch. C. 1886. 786). Verwittert bei  $33^\circ$ , schmilzt gegen  $45^\circ$  (Kopp),  $48^\circ$  (Kremers),  $50^\circ$  (Mulder),  $48,1^\circ$  (Trentinaglia). Die Tension des Wasserdampfes ändert sich während des Schmelzens nicht (Debray, C. r. 66. 194; J. 1868. 76). Die geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten noch lange flüssig. Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verlieren die Kryst. allmählich fast alles Krystallwasser, auch bei  $215^\circ$  werden sie wasserfrei; sie zersetzen sich bei 220 bis  $225^\circ$  unter Abscheidung von S; das wasserhaltige Salz bei langsamem Erhitzen schon bei  $100^\circ$  (Letts, Dissert. 1873; J. 1870. 235).

Löslichkeit nach Mulder (Scheik. Verh. 1864. 84) bei:

16	20	25	30	35	40	45	47°
65	69	75	82	89	98	109	114 ( $\text{H}_2\text{O}$ -freies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ );

nach Kremers (P. A. 99. 50; J. 1856. 275) bei

0	20	40	60°
47,6	69,5	104,2	102,3 (ebenfalls wasserfreies Salz).

Uebersättigte Lsgn. können in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $0^\circ$  bis  $217,4$  Thle.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthalten (Kremers, P. A. 94. 271; J. 1855. 293); sie bleiben zuweilen bis  $-10^\circ$  flüssig (Baumhauer, J. pr. 104. 448;



J. 1868. 42). SG. der Lsgn. bei  $13^{\circ}$  und nachstehendem Prozentgehalt an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Schiff, A. 113. 187; J. 1859. 40):

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
1.026	1.053	1.081	1.109	1.138	1.168	1.199	1.230	1.262	1.295

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,252, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 39,9 (Raoult, C. r. 98. 510). 110 Thle. des kryst. Salzes mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $10,7^{\circ}$  vermischt, erniedrigen die T. um  $18,7^{\circ}$  (Rüdorff, B. 2. 68; J. 1869. 57). Die Brechungsindices wässriger Lsgn. von unendlicher Verdünnung bis zur Konzentration  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  wachsen von 1,3658 bis 1,3907 und lassen sich angeblich durch eine mehrfach gebrochene Gerade darstellen (Bary, C. r. 114. 827; Ch. C. 1892. [1] 769). Spez. Wärme von festem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $11$  und  $44^{\circ}$  0,4447, des flüss. Salzes zwischen  $13$  und  $98^{\circ}$  0,569 (v. Trentinaglia, A. W. 72. [2] 669). Latente Schmelzwärme bei  $9,86^{\circ}$  37600 cal. (v. Trentinaglia l. c.). Wärmetönung bei der Bildung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aus den Elementen  $+262600$  cal., der Lsg. aus  $\text{S}_2 + \text{O}_3 + \text{Na}_2 + n\text{H}_2\text{O} = +264000$  cal. (Berthelot, A. ch. [6] 17. 462), aus  $\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na} = +25100$  cal., aus  $\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  (gelöst)  $= +27000$  cal. (Filhol und Senderens, C. r. 96. 839; Ch. C. 1883. 375), des Hydrates aus  $\text{Na}_2, \text{S}_2, \text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O} = +265070$  cal., aus  $\text{Na}_2, \text{O}, \text{S}, \text{SO}_3, 5\text{H}_2\text{O} = +193990$  cal. (J. Thomsen III. 233). Lösungswärme  $-11730$  cal. (J. Thomsen l. c.),  $-10820$  cal. (Berthelot, A. ch. [6] 17. 462). Ueber die thermischen Effekte bei den Reaktionen mit Säuren, Alkalien, Oxydationsmitteln (Br, J) etc. siehe Berthelot (l. c.), ausserdem A. ch. [6] 1. 79; C. r. 96. 146; 108. 971.

Bei  $400^{\circ}$  beginnt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sich zu zersetzen und bei  $470^{\circ}$  ist die Zersetzung vollständig. Dabei sublimirt etwas S und hinterbleibt ein schwarzes Gemenge von  $\text{Na}_2\text{S}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Vauquelin, Rammelsberg, P. A. 56. 298; Berthelot, A. ch. [6] 1. 79). Bei Luftzutritt erh., verbrennt es mit Schwefelflamme (Chaussier). Durch Natriumamalgam wird es in  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gespalten (Spring, B. 7. 1160). In wässriger Lsg. (im geschlossenen Gefäss) zersetzt es sich in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und S, bei Luftzutritt entsteht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Capaun). Die meisten Säuren machen  $\text{SO}_2$  frei, während S sich abscheidet; auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , selbst Tetra- und Pentathionsäure entstehen; andere Säuren ( $\text{CO}_2$ , organische Säure, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entwickeln Spuren von  $\text{H}_2\text{S}$ . Nach Vaubel (B. 22. 1686, 2703) zersetzt sich die frei gewordene Säure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3$ ; beide reagiren dann unter Bildung von S und  $\text{SO}_2$  auf einander; nach Vortmann (B. 22. 2307) entsteht dagegen kein  $\text{SO}_3$ , sondern die Säure zerfällt in  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  und O, von denen die beiden ersten S bilden, während O einen Theil des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  oxydirt, ferner zusammen mit S die Bildung von Natriumtetra- und -pentathionat bewirkt (siehe auch Colefax, Soc. 61. 176; Ch. N. 65. 47; Ch. C. 1892. [1] 372). Essigsäure wirkt auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kaum ein (Mathieu-Plessy, C. r. 101. 59; Ch. C. 1885. 673). Kaliumpermanganat oxydirt es nach Hönig und Zatzek (M. 7. 48; Ch. C. 1886. 342) nur in alkalischer Lsg. vollständig; Gläser fand (A. W. 91. [2] 969; B. 18. 372c; M. 7. 651; Ch. C. 1887. 269), dass sich die neutrale Lsg. ebenso verhält (es entstehen dabei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und ein brauner Niederschlag von Natriummanganit). J führt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in Natriumtetrathionat ( $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ) über;

nebenbei wird  $\text{NaHSO}_4$  gebildet (nach:  $4\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{HJ}$ ) (H. Rose, Pickering, Soc. 37. 128; daselbst auch Unters. üb. d. Einfl. der T., der Zeit, Konzentration etc. auf den Reaktionsverlauf; Colefax, Soc. 61. 176; Ch. N. 65. 47; Ch. C. 1892. [1] 372). Ueber die Reaktion mit Chlorkalk siehe Lunge (B. 12. 404).

Doppelsalze mit Kaliumthiosulfat stellte Schwicker (B. 22. 1733) dar. Die Lsg. von Kaliumnatriumsulfit ( $\text{KNaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), mit einer konz. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  gemischt und gekocht, gibt beim Erkalten tafelförmige, wasserhelle Kryst. von:  $\text{KNaS}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. (213,7 Thle. in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$ ). SG. 1,970, S.  $57^\circ$ . Mit Aethylbromid erh., liefert es Kaliumäthylthiosulfat  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3$ , demnach ist die Konstitution:  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{SNa} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{KNaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  gibt, in gleicher Weise behandelt, tafelförmige Kryst. derselben Zusammensetzung, deren Löslichkeit 205,3, SG. 1,930 und S.  $62^\circ$ . Mit Aethylbromid gibt dieses Doppelsalz Natriumäthylthiosulfat, besitzt also die Konstitution  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{SK} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$  und ist mit dem vorigen isomer. Aus der alkalischen Lsg. kryst. es in langen, dünnen Nadeln, wahrscheinlich mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit J geben beide Isomeren Kaliumtetrathionat.

**Natriumdithionat**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Bildungsweisen siehe Bd. I. 652. Darstellung wie bei Kaliumdithionat. Bunte (B. 7. 646) erhielt es beim Erhitzen von Natriumäthylthiosulfat:  $2\text{NaC}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ . J (Jodjodnatrium) gibt mit  $\text{NaHSO}_3$  Natriumdithionat. Aus der eingedampften Lsg. wird durch Alk.  $\text{NaJ}$  extrahiert,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Nitrat übergeführt. Auf Zusatz von Alk. fällt dann zuerst  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (Otto, A. 229. 171; Ch. C. 1891. [2] 49).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der Lsg. von Baryumdithionat bei Siedehitze durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Wasserhelle, rhombische (prismatische oder octaedrische) Kryst. (Rammelsberg, Kryst. Chem. 71). SG. 2,189 (Topsoë), 2,175 bei  $11^\circ$  (Baker, Ch. N. 36. 203; Ch. C. 1878. 17). In 2,1 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$  lösl., in 1,1 Thl. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; in Alk. unlösl. (Heeren, P. A. 7. 76). Rauchende  $\text{HCl}$  fällt das Salz aus der Lsg. unverändert aus.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der mit  $\text{SO}_2$  versetzten Lsg. des ersteren in grossen Prismen, die bei gelindem Erwärmen  $4\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Kraut, A. 117. 97; J. 1861. 119).

Neutralisationswärme von  $\text{NaOH}$  (gelöst) und  $\text{S}_2\text{O}_5$  (gelöst)  $+27070$  cal. Wärmetönung bei der Bildung aus  $\text{Na}_2\text{O}_2, 2\text{SO}_2 = +256650$  cal., aus  $\text{Na}_2\text{O}_2, 2\text{SO}_2, 2\text{H}_2\text{O} = +262930$  cal., aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 = -860$  cal. Lösungswärme des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes  $-5370$  cal., von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = -11650$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 174; III. 232).

**Natriumtrithionat**  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ . Ueber Bildungsweisen siehe Bd. I. 654. Rathke (J. pr. 95. 13) erhielt es auch durch doppelte Umsetzung zwischen Kaliumtrithionat und saurem Natriumtartrat bei  $0^\circ$  als weisses Pulver (daneben S und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Beim Kochen von Natriumquecksilberthiosulfat  $\text{HgNa}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich  $\text{HgS}$  aus und es bleibt  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$  gelöst:  $\text{HgNa}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2 = \text{HgS} + \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ . Zur



vollständigen Zersetzung muss man nach dem Abfiltriren des HgS von Neuem kochen (Spring, B. 7. 1159).

$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Mutterlauge des Natriumdisulfopersulfats  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$  in rhombischen Kryst. Bildungswärme:  $\text{S}_3 + \text{O}_6 + \text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$  (gelöst)  $= +393600$  cal. Lösungswärme  $-10140$  cal. bei  $10,2^\circ$  (Berthelot, A. ch. [6] 17. 447; daselbst auch Untersuchungen über den thermischen Effekt bei der Oxydation durch Br).

**Natriumtettrathionat**  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Bildungsweisen und Darstellung siehe Bd. I. 655, ferner bei Kaliumtettrathionat. Sonstadt (Ch. N. 26. 98; J. 1872. 181) vermischt  $\text{KJO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und fügt HCl zu:  $6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{KJ} + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$  beschriebene Methode ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}$ ) hat den Nachtheil, dass als Nebenprodukt leicht  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$  entsteht. Klobukow (B. 18. 1869) vermeidet die Entstehung dieses Salzes, indem er J und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  trocken mischt, das Gemisch mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  anfeuchtet und dann in Alk. bringt; es fällt  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  als feiner krystallinischer Niederschlag aus, während NaJ in Alk. gelöst bleibt. Die Reaktion geht unter Wärmeabsorption vor sich. Wird  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. tropfenweise zu der konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gegeben, so fällt  $\text{CuCl}_2$  und die Lsg. enthält Natriumtettrathionat (Kessler, P. A. 74. 255; J. 1847. 48. 375). Durch Neutralisation von Tetrathionsäure mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder durch Zersetzen von Bleitettrathionat mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kann das Na-Salz nicht erhalten werden, da es sogleich nach der Entstehung in S,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zerfällt. Schmilzt in gelinder Wärme, wobei S abgeschieden wird und  $\text{SO}_2$  entweicht (Kessler).

$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf alkalisches  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Villiers, C. r. 108. 402; Ch. C. 1889. [1] 366); es verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ . Bildungswärme:  $\text{Na}_2 + \text{S}_4 + \text{O}_6 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (gelöst)  $+193600$  cal. Lösungswärme von  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  bei  $10,5^\circ$   $9520$  cal. (Berthelot, A. ch. [6] 17. 452).

**Natriumdisulfopersulfat**  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$  fand Villiers (C. r. 106. 851; Ch. C. 1888. 656; C. r. 106. 1354; Ch. C. 1888. 849), als er eine kalte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit  $\text{SO}_2$  bis zur Sättigung behandelte, in die gelbe Lsg. nach längerem Stehen von Neuem  $\text{SO}_2$  einleitete und dann im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdampfte. Weisse, glänzende, prismatische Kryst. des rhombischen Systems. Beim Umkryst. wurde es mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. S. des wasserfreien Salzes  $125^\circ$ ; es verliert bei  $140^\circ$   $\text{SO}_2$ ; der Rückstand enthält  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und S. Die Lsg. wie das wasserfreie Salz zersetzen sich in der Kälte langsam, schneller in der Wärme in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ . Br oxydirt das Salz zu Sulfat; J dagegen wirkt nicht ein. Verd. Säuren entwickeln weder  $\text{SO}_2$  noch scheiden sie S ab. Mit Metallsalzen (von Cu, Hg etc.) gibt es nicht sofort Fällungen von Sulfiden, wodurch sich das Salz von  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$  unterscheidet.

## Natrium und Stickstoff.

**Natriumamid**  $\text{NaNH}_2\text{N}$ . Na verhält sich beim Erhitzen in  $\text{NH}_3$  genau so wie K (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 1. 354). Beilstein und Geuther (A. 108. 88; J. 1858. 118) erh. Na (2 g) im

$\text{NH}_3$ -Strom bis zum Schmelzen, wo dann auf der metallischen Oberfläche grünblaue Tropfen sich zeigen, und endlich alles Metall in das Amid umgewandelt wird. Nach dem Erkalten stellt es eine krystallische, schmelzbare Masse dar; während des Erkaltes braun, nach dem Erkalten olivengrün, zuweilen fleischroth. Titherley (Ch. N. 69. 143; Ch. C. 1894. [1] 819) erhielt es nach der bei Kaliumamid beschriebenen Methode als weisse Masse von krystallinischer Struktur. Entsteht neben  $\text{NaOH}$ , wenn man  $\text{Na}_2\text{O}$  in der Hitze mit  $\text{NH}_3$  behandelt (Titherley l. c.). Nach Joannis (C. r. 112. 392; B. 24. 292c) zerfällt Natriumammonium  $(\text{NaNH}_2)_2$  oder  $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{N})_2$  bei gewöhnlicher T. langsam in  $\text{H}$  und Natriumamid, das hierbei als kleine, farblose, durchsichtige Kryst. erscheint. Beim Aufbewahren an der Luft oxydirt es sich oberflächlich zu  $\text{NaNO}_2$  und färbt sich weiss (Drechsel, B. 20. 1456). Zersetzt sich bei 500 bis 600° in  $\text{Na}$ ,  $\text{N}$  und  $\text{H}$ . Verd.  $\text{HCl}$  zersetzt es in  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mit  $\text{CO}$  entsteht  $\text{NaCN}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (letzteres wirkt weiter und erzeugt  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_3$ ). Bei Einwirkung von  $\text{CO}_2$  bildet sich unter Erglühen der Masse  $\text{NaOH}$  und eine Verbindung  $\text{CN}_2\text{H}_2$  (Cyanamid); im  $\text{CS}_2$ -Dampf entstehen  $\text{NaCN}$ , Rhodan ammonium und  $\text{NaSH}$ , daneben  $\text{NH}_3$ . Beim Erhitzen mit Kohlenstoff (Russ) entweicht  $\text{H}$  und es bleibt  $\text{NaCN}$ . Bei Einwirkung von Alkylhaloiden wird  $\text{NH}_3$  nicht aber ein Alkylamin frei.  $\text{Na}$  löst sich in geschmolzenem  $\text{NaH}_2\text{N}$  zu einer blauen Flüss. Ueber Veränderungen von  $\text{Na}$  beim Erhitzen in einem Gemenge von  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}$  siehe Weyl (P. A. 123. 350; J. 1864. 163).

$\text{Na}$  absorbirt reichlich  $\text{N}$  unter dem Einfluss der elektrischen Entladung und wird zu einem schwarzbraunen Körper, der mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_3$  gibt (Salet, B. 9. 354). Aus  $\text{NaH}_2\text{N}$  konnte Titherley ein Nitrid nicht erhalten.

**Natriumhyponitrit**  $\text{NaNO}$  (?) entsteht in festem Zustande durch Wechselzersetzung von Silberhyponitrit mit  $\text{NaCl}$  und Fällen der Lsg. mit Alk. Beim Erhitzen von  $\text{NaNO}_3$  mit  $\text{Fe}$ -,  $\text{Al}$ - oder  $\text{Ba}$ -Amalgam bildet es sich nicht, wohl aber bei Reduktion mit  $\text{Na}$ -Amalgam, namentlich  $\text{Na}$ -armem, und bei niederer T. Bei Anwendung von reinem  $\text{Na}$  geht die Reaktion so heftig vor sich, dass das entstandene  $\text{NaNO}$  wieder zerstört wird. Die Zersetzung der wässerigen Lsg. von  $\text{NaNO}$  wird durch viel  $\text{NaOH}$  bedeutend verringert; aus einer konz., stark alkalischen Lsg. werden im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Kryst. von  $\text{NaNO}$  erhalten (Jackson, Ch. N. 68. 206; Ch. C. 1894. [1] 137).

**Natriumnitrit**  $\text{NaNO}_2$ . Bildungs- und Darstellungsweisen wie bei  $\text{KNO}_2$ . Man stellt es am zweckmässigsten durch Umsetzung von  $\text{Na}$ -Salzen mit Silber- oder Baryumnitrit dar.  $\text{NaNO}_2$  zersetzt sich beim Erhitzen leichter als  $\text{KNO}_2$ , aber es entsteht gleichzeitig viel  $\text{NaOH}$ . Man behandelt mit Alk., verdampft den Auszug zur Trockne und setzt die Salzmasse der Luft aus;  $\text{NaNO}_2$  zerfliesst und kann abgegossen werden (Graham-Otto III. 1884. 339). Hampe (A. 125. 336; J. 1863. 160) schmelzt  $\text{NaNO}_2$  (5 Thle.) mit  $\text{Pb}$  (6 Thle.), entfernt aus dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Auszug das gelöste  $\text{Pb}$  durch  $\text{CO}_2$ , lässt  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auskryst., verdampft die Mutterlauge zur Trockne und kocht mit absolutem Alk. aus, der  $\text{NaNO}_2$  aufnimmt. Schiefe, vierseitige Prismen (Lang), durchsichtige Rhomboëder (Hampe). Reaktion



alkalisch. Weniger zerfliesslich als das K-Salz; die Lsg. absorbiert an der Luft langsam O. In Alk. von 94% fast nicht lösl. (Lang, P. A. 118. 284; J. 1862. 99), aber in warmem Alk. von 90° lösl.

### Natriumnitrat.

Natronsalpeter, Würfelsalpeter, Perusalpeter, Chilisalpeter.

$\text{NaNO}_3$ ; MG. 84,885; 100 Thle. enthalten 27,09 Na, 16,50 N, 56,41 O.

Vorkommen. Findet sich in mächtigen Lagern an der regenlosen Westküste Südamerikas, zwischen 19 und 25° südlicher Breite, wahrscheinlich durch Verwesung von Seetangen entstanden. Es bildet 0,2 bis 5 m mächtige Lager (Caliche) eines Salzgemisches, welche gewöhnlich von einer sandigen oder thonigen Schicht und unmittelbar von einer stark NaCl-haltigen Schicht (Costra) bedeckt werden und meist auf Kochsalz aufliegen (Rivero, A. Min. 6. 596; Schw. 34. 450). Der natürliche Chilisalpeter enthält ca. 50 bis 75%  $\text{NaNO}_3$ , 20 bis 40% NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{NaJO}_3$ , zuweilen (bei Abwesenheit von K) auch  $\text{NaJO}_4$  (Guyard, B. 7. 1040); er ist häufig durch Kaliumchromat gelb, durch Mangannitrat violett gefärbt. Ueber andere Verunreinigungen siehe Wagner (W. J. 1869. 288), Schönbein (J. pr. 84. 227), Grüneberg (J. pr. 60. 172; J. 1853. 337), Gmelin-Kraut (II. 1. 219).

#### Zusammensetzung von Caliche und Costra

(Machattie, Ch. N. 1875. 31. 263; Blake und V. L'Olivier, C. r. 26. Oktober 1875; A. ch. [5] 7. 280).

Bestandtheile	C a l i c h e					Costra von Toco
	weisse		braune	von Toco	von Toco	
Natriumnitrat . . . . .	70,62	64,98	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat . . . . .	1,90	} 0,63	0,73	—	—	—
Jodnatrium . . . . .	—		—	Spur	Spur	—
Chlornatrium . . . . .	22,39	28,69	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat . . . . .	1,80	3,00	4,56	8,99	9,02	16,64
Chlorkalium . . . . .	—	—	—	8,55	4,57	2,44
Chlormagnesium . . . . .	—	—	—	0,43	1,27	1,62
Magnesiumsulfat . . . . .	0,51	—	5,88	—	—	—
Calciumsulfat . . . . .	0,87	—	1,31	—	—	—
Calciumkarbonat . . . . .	—	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure u. Eisenoxyd . . . . .	—	} 2,60	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches . . . . .	0,92		4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser . . . . .	0,99	—	5,64	—	—	—
	100,00	99,90	100,00	98,57	99,99	96,29
Analytiker . . . . .	Machattie	Blake	Machattie	L'Olivier		

G. Lunge hält die Analysen von Machattie für verdächtig, da sie einen sehr hohen Gehalt an Jodat, aber keinen K-Gehalt zeigen.

Die braune Caliche kommt in kompakten Massen vor (40 bis 50%), geht aber in vielen Abänderungen in Salpetererde über (20 bis 30%).

## Analysen von Villanueva.

Bestandtheile	Zwischen Tatal und Paposa		Vom Lager etwa 100 km von Tatal				Lager von Aguas Blancas				Reinste Ader
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Natriumnitrat . . .	47,2	10,1	32,3	29,4	26,8	21,1	15,6	13,0	10,0	5,0	95,04
Chlornatrium . . .	7,4	8,7	Spur	Spur	2,6	25,3	35,5	34,6	35,5	8,0	0,17
Natriumsulfat und geb. Wasser . . .	26,7	28,2	21,0	47,6	55,6	53,3	21,7	48,2	22,5	74,0	3,94
Natriumjodat . . .	—	—	—	—	0,22	—	—	0,43	0,58	—	0,014
Unlösliches . . . .	18,7	53,0	41,7	23,0	14,8	0,3	27,2	3,7	31,4	9,0	0,21
	100,0	100,0	95,0	100,0	100,02	100,0	100,0	99,93	99,98	96,0	99,374

Das Lager a b ist etwa 0,5 m stark und besteht aus dunkelbrauner Caliche mit durchschnittlich 32% Natriumnitrat. Das Lager c d e f enthält Nitroglauberit:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . g h i k über 1 m mächtig, enthält Thenardit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ein sehr reiches Salpeterlager findet sich im Transkaspischen Gebiet, namentlich bei Schor Kala, wo die Salpetererde bis 77%  $\text{NaNO}_3$  enthält (Davidsohn, B. H. Z. 1892. 127).

Bildung und Darstellung. Durch Neutralisation von NaOH mit  $\text{HNO}_3$  etc.  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,36 entwickelt mit Na selbstentzündlichen H (Bloxam, Ch. N. 20. 11; J. 1869. 253). Chilisalpeter wird durch Umkryst. gereinigt, nach Lyte (Ch. N. 13. 64; J. 1866. 157) unter Zusatz von  $\text{HNO}_3$  zu der siedenden ges. Lsg. Der raffinierte Natronsalpeter enthält 96%  $\text{NaNO}_3$  und 2,7% Feuchtigkeit (Lunge, Sodafabrik. 1. 11; Wagner, 1886. 176). Der meiste Natronsalpeter enthält  $\text{NaClO}_3$  (Beckurts, P. A. 13. 333; B. 19. 466c).

Eigenschaften. Rhomboëder (Brooke, A. Phil. 21. 452; Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. 115), isomorph mit  $\text{CaCO}_3$  (Sénarmont, C. r. 38. 105; L. Meyer, B. 4. 53; Friedel, B. 5. 482). S. 310,5° (Person), 313° (Schaffgotsch), 314° (Braun, P. A. 154. 190), 316 und 318° (Carnelley, Soc. 33. 281). SG. bei 0°: 2,26, 2,236 (Kopp) bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von 3,9°, 2,256 (Schröder), 2,26 (Filhol), 2,261 (Joule und Playfair), 2,265 bei 16° (Retgers, Z. P. 3. 889; Ch. C. 1889. [1] 737), 2,200 bis 2,265, im Mittel 2,244 (Clarke, Const. of nat. I und II). Hygroskopisch, zerfließt nach Brandes in ges. feuchter Luft vollständig. Löslichkeit bei:

—6	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110°
68,80	72,9	80,8	87,5	94,9	102	112	122	134	148	162	180	200

(Mulder, Scheik. Verb. 1864. 83).

Andere Bestimmungen von Poggiale (A. ch. [3] 8. 469). Maumené (C. r. 58. 81; J. 1864. 184), Nordenskjöld (P. A. 136. 312), Kopp (A. 34. 260), Marx (Berzelius' J. 10. 137).

Nach Ditte (C. r. 80. 1164; Ch. C. 1875. 402) scheint die Löslichkeit zwischen 0 und —15° konstant zu sein; erst bei —15,7° werden



aus der ges. Lsg. Kryst., und zwar feine Nadelchen, ausgeschieden; bei noch niedrigerer T. erstarrt die Lsg. zu einer festen Krystallmasse. Wahrscheinlich ist die zwischen 0 und  $-15,7^{\circ}$  bestehende Lsg. als eine Hydratverbindung aufzufassen, die bei  $-15,7^{\circ}$  schmilzt; das Hydrat selbst entspricht der Formel  $\text{NaNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; sein SG. im flüss. Zustande ist 1,357 bei  $0^{\circ}$ . Oberhalb  $0^{\circ}$  setzt die Lsg. rhomboëdrische Kryst. ab; die Mutterlauge verhält sich wie das geschmolzene Hydrat  $\text{NaNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeit der rhomboëdrischen Kryst. nimmt nun oberhalb  $0^{\circ}$  mit steigender T. regelmässig zu. Sie ist bei:

0	2	4	8	10	13	15
66,09	70,97	71,04	75,68	76,31	79,00	80,60
18	21	26	29	36	51	68°
83,62	85,73	90,33	92,98	99,39	113,63	125,07

SG. der Lsgn. bei  $20,2^{\circ}$  und einem Gehalt von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50%
1,033	1,068	1,103	1,142	1,182	1,224	1,268	1,315	1,366	1,418

(Schiff, A. 110. 75), siehe auch Kremers (P. A. 95. 110; 96. 2; J. 1855. 294; Richter, Stöchiometrie 3. 164), über Volumenveränderungen der Lsgn. Kremers (P. A. 114. 41; J. 1861. 60). Sied. der ges. Lsg.:

	Mulder	Griffith	Marx	Maumené	Nordenskjöld	Legrand	Kremers
bei . . . . .	117,5	118	119	119,4	119,7	121	122 bis 123°
‰-Gehalt ders.							
bez. auf $\text{H}_2\text{O}$	216,4	—	218,5	213,4	211,4	224,8	—

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{NaNO}_3$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,396, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 33,7 (Raoult, C. r. 98. 509); nach Rüdorff (P. A. 145. 607) und de Coppet (A. ch. [4] 23. 366; 25. 543) sinkt der Werth mit wachsender Konzentration von 0,366° (6 g  $\text{NaNO}_3$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) bis zu 0,307° (40 g  $\text{NaNO}_3$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ). Gefrierpunkt der ges. Lsg.  $-17,5^{\circ}$ ; dieselbe T. entsteht beim Vermischen von 50 Thln.  $\text{NaNO}_3$  mit 100 Thln. Schnee von  $-1^{\circ}$  (Rüdorff, P. A. 122. 337; J. 1864. 94). 75 Thle.  $\text{NaNO}_3$  erniedrigen beim Vermischen mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $13,2^{\circ}$  die T. um  $18,5^{\circ}$  (Rüdorff, B. 2. 68; J. 1869. 57).

$\text{NaNO}_3$  ist in Salpetersäurehydrat wlösl. (1 Thl. in 66 Thln.  $\text{HNO}_3$ ), in 32 Thln.  $2\text{HNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $32^{\circ}$ , in 4 Thln. dieser Säure bei  $123^{\circ}$  (Schultz, Z. [2] 5. 531; J. 1869. 229).  $\text{HNO}_3$  fällt aus der konz. Lsg. für jedes Aequivalent  $\text{HNO}_3$  je 1 Aequivalent Salz aus und zwar so lange, bis etwa 30 Aequivalent Säure zugefügt sind. Durch einen Ueberschuss von  $\text{HNO}_3$  wird dann die Löslichkeit des Salzes wieder erhöht, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines sauren Nitrats (vergl.  $\text{KNO}_3$ ) (Engel, C. r. 104. 911; B. 20. 279c). Ueber die Eigenschaften der Lösungsgemische von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NaCl}$  siehe Mulder (Scheik. Verh. 1864. 167); Rüdorff (P. A. 148. 466); Gmelin-Kraut (II. 1. 225); dto. über Lsgn. von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Karsten (Phil. d. Ch. 1843. 93); Gmelin-Kraut (II. 1. 224).

Löslichkeit in 100 Thln. Alk. von:

10	20	30	40	60	80 Gewichtsprozent
65,3	48,8	35,3	25,8	11,4	2,8 bei $15^{\circ}$

100 Thle. Alk. von 61,4 Gewichtsprozent lösen bei 26° 21,2 Thle.  $\text{NaNO}_3$  (Pohl, A. W. 6. 600; J. 1851. 334), 100 Thle. Alk. von 62 Gewichtsprozent bei 19,5° 7,4, von 93 Gewichtsprozent 0,93  $\text{NaNO}_3$  (Wittstein, Pharm. Viertelj. 12. 109; J. 1862. 114). Auch in Holzgeist lösl. (Schiff, A. 118. 365; J. 1861. 87). Die wässrige Lsg. absorbiert, auch in sehr konz. Zustände, ebensoviel  $\text{NH}_3$  wie ein gleiches Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  (100 ccm einer Lsg. mit 52,4 g auf 79,6 g  $\text{H}_2\text{O}$  absorbieren 64,25 g  $\text{NH}_3$  (dagegen nimmt trockenes  $\text{NaNO}_3$  kein  $\text{NH}_3$  auf) (Raoult, A. ch. [5] 1. 269; Ch. C. 1873. 771).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,258$ , Molekularrefraktion (u. M.) 21,9 (siehe auch van der Willigen in Landolt und Börnstein, Phys.-chem. Tab. 213). Elektrisches Leitungsvermögen, bezogen auf das von  $\text{Hg} = 1$ , bei 314°  $11475,10^{-8}$  (Braun, P. A. 154. 161; B. 7. 958). Spez. Wärme des festen  $\text{NaNO}_3$  zwischen 27 und 59° 0,2650 (Schüller, P. A. 136. 70, 235), zwischen 14 und 98° 0,27821 (Regnault, A. Ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243), von flüss.  $\text{NaNO}_3$  zwischen 320 und 430° 0,413 (Person, A. ch. [3] 21. 295; P. A. 74. 409, 509); von Lsgn.:  $\text{NaNO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  0,796,  $\text{NaNO}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$  0,918,  $\text{NaNO}_3 + 200\text{H}_2\text{O}$  0,975 bei 18° (J. Thomsen, P. A. 142. 337), von Lsgn., enthaltend 2 Äquivalente  $\text{NaNO}_3$  auf:

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	} zwischen 18 u. 23°
Mol.-Wärme	0,8692	0,9220	0,9545	
Spez. Wärme	930	1816	3599	} zwischen 22 und 52°.
Mol.-Wärme	0,8712	0,9220	0,9576	
	932	1816	3610	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 290).

Latente Schmelzwärme bei 305,8° 64,87 Cal. (Person, C. r. 29. 300; A. ch. [3] 27. 250).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +111250 cal. (J. Thomsen, Therm. Unters. III. 233), aus  $\text{Na}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{NO}_2 = +113260$  cal.; der Lsg. aus  $\text{Na}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O} = +182620$  cal. (J. Thomsen l. c.). Neutralisationswärme von  $\text{NaOH}$  (gelöst) und  $\text{HNO}_3$  (gelöst) +13680 cal. (J. Thomsen l. c. I. 102. 321), +13700 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 34, 101). Lösungswärme -5030 cal. (J. Thomsen l. c. III. 188), -4660 cal. (Berthelot); sie ist beim Auflösen von 1 Mol.  $\text{NaNO}_3$  in 100  $\text{H}_2\text{O}$  bei 160° = 0 (Berthelot l. c.). Die Verdünnungswärme ist negativ und erreicht ziemlich hohe Werthe, z. B. 2,1 Cal. für die Verdünnung einer Lsg.:  $\text{NaNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  durch 200  $\text{H}_2\text{O}$  (J. Thomsen III. 97). Bei der Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1.  $2\text{NaNO}_3$  (gelöst) +  $\text{SO}_3$  (gelöst) werden 580 cal., 2.  $2\text{NaNO}_3$  (gelöst) +  $2\text{SO}_3$  (gelöst) 760 cal. frei (J. Thomsen l. c. I. 110). Beim Glühen entsteht  $\text{NaNO}_2$  und es entweicht  $\text{O}$ , dann ein Gemenge von  $\text{O}$ ,  $\text{N}$  und etwas  $\text{NO}_2$ . Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  setzt sich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  um.

Verwendung. Als Düngemittel, zur Bereitung von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$  (nach Dunlop aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaNO}_3$ ), von Mennige etc., auch als Arzneimittel.

**Natriumnitratnatriumsulfat**  $2\text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. beim freiwilligen Verdunsten der gemischten ges. Lsgn. beider Salze in dünnen,



perlglänzenden, rhombischen Blättchen. Sie verlieren bei 100° das Krystallwasser und zersetzen sich beim Schmelzen (Marignac, A. Min. [5] 12. 44; J. 1857. 139).

**Natriumsalze der Schwefelstickstoffsäuren.** Siehe die betreffenden Säuren.

**Dinatriumimidosulfonat**  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{NaNO}_2$  und kryst.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden in den der nachfolgenden Gleichung entsprechenden Mengen mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Kolben gemischt und mit einem raschen Strom von  $\text{SO}_2$  behandelt:  $2\text{NaNO}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{SO}_2 = 2\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$ . Das entstandene **Nitrilosulfonat**  $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$  geht unter Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  in Dinatriumimidosulfonat über, wobei  $\text{NaHSO}_4$  entsteht, das wieder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2$  zerlegt.  $\text{SO}_2$  wird verjagt, die Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwach alkalisch gemacht und eingedampft. Beim Abkühlen auf 0° scheidet sich zuerst  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ab, dann das Imidosulfonat in harten glänzenden Kryst. (Divers und Haga, Soc. 61. 943; Ch. N. 66. 290; Ch. C. 1893. [1] 195). Grosse rhombische Prismen, die das Krystallwasser nur sehr langsam im Vakuum verlieren. Das getrocknete Salz zersetzt sich erst bei der Schmelz-T. des Glases in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und N.

**Trinatriumimidosulfonat**  $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird aus der Lsg. des vorigen Salzes durch Natronlauge gefällt, entsteht auch beim Eindampfen der Lsg. desselben mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Natriumacetat. Kryst. in dünnen Tafeln; unlösl. in kaltem, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. reagirt alkalisch; nach der Neutralisation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kryst. das Dinatriumsalz. Im Vakuum verlieren die Kryst. 11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das letzte erst beim Erwärmen. Zersetzt sich erst bei hoher T. in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , S und N.

## Natrium und Phosphor.

**Phosphornatrium.** Na verbindet sich in Glühhitze mit dem P der phosphorsauren Salze und anderer P-Verbindungen (Bunsen, A. 138. 292; J. 1866. 783). Die direkte Vereinigung der Elemente geht nur unter Steinöl vor sich (Vigier, Bl. 1861. 7; J. 1861. 117; Berlé, J. pr. 66. 73; J. 1855. 590); siehe auch Phosphorkalium. Nach Davy von bleigrauer, nach Vigier und Berlé von schwarzer Farbe. Gleich im Verhalten dem Phosphorkalium (siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 161).

**Natriumhypophosphit**  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Calcium- oder Baryumhypophosphit wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt; die alkalische Lsg. gibt beim Verdunsten im Vakuum perlglänzende, rechtwinkelige Tafeln; wird auch durch Neutralisation der Säure mit  $\text{NaOH}$  oder durch Einwirkung von P auf Natronlauge erhalten (H. Rose, Rammelsberg, Engelhardt, Z. 1860. 437; Berlandt, A. P. [2] 122. 239; Ch. C. 1865. 1056). Zerfliesslich, auch in absolutem Alk. sehr lösl. Beim Erhitzen verliert es einen Theil des  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es unter Aufblähen, es entwickelt sich leichtentzündlicher  $\text{PH}_3$  nach:  $5\text{NaH}_2\text{PO}_2 = 2\text{PH}_3 + 4\text{H} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaPO}_3$  (Rammelsberg, A. B. 1872. 412; B. 5. 494). Beim Abdampfen mit  $\text{HNO}_3$  hinterbleibt

$\text{NaPO}_3$  (Rammelsberg). Ein Gemisch mit  $\text{NaNO}_3$  (3 Thle. auf 1 Thl.  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) erzeugt beim Erhitzen heftige Explosion (Carazzi, G. 16. 172; B. 19. 816c). Auch beim Eindampfen der Lsg. ereignen sich zuweilen Explosionen (Marquart, A. P. [2] 95. 284; Trommsdorff l. c. 99. 388).

Neutralisationswärme von	$\frac{1}{2}$ NaOH (gel.)	+	$\text{H}_3\text{PO}_2$ (gel.)	=	+ 7690 cal.
"	1	"	"	=	+15160 "
"	2	"	"	=	+15270 "
"	$\frac{1}{2}$ $\text{H}_3\text{PO}_2$ (gel.)	+	NaOH (gel.)	=	+ 7640 "
"	1	"	"	=	+15160 "
"	2	"	"	=	+15390 "

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 195, 297).

**Natriumphosphite. Gesättigtes Natriumphosphit**  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , durch vollständige Neutralisation von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (bis Phenolphthalein gefärbt wird) erhalten, kryst. nach Dulong in sehr lösl., würfelförmlichen Rhomboëdern, nach Dufet in rhombischen Prismen (Ch. C. 1890. [1] 462); Wurtz (A. 58. 65) gewann nur einen dicken, an der Luft zerfliesslichen Syrup. Prinzhorn und Kraut beschreiben sehr grosse, glasglänzende Kryst., die neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern, bei 200 bis 250° wenig  $\text{PH}_3$  abgeben. Die Lsg. des Rückstandes enthält grossentheils Natriumphosphat, auch etwas P. Nach Amat bleibt nach dem Erhitzen im Vakuum wasserfreies Salz. S. 53° (Amat).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,327°,  
molekulare Gefrierpunktserniedrigung 41,2 (Raoult, C. r. 98, 510);  
Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,307°,  
molekulare Gefrierpunktserniedrigung 32,0 (Raoult l. c.; Amat l. c.).

Neutralisationswärme von  $H_3PO_3$  (gelöst) und NaOH (gelöst) in verschiedenen molekularen Verhältnissen:

$\frac{1}{2}$	$\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 = + 7430 \text{ cal.}$	$\frac{1}{2}$	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{NaOH} = + 9650 \text{ cal.}$
1	" = +14830 "	1	" = +14240 "
2	" = +28450 "	1	" = +14830 "
3	" = +28940 "	2	" = +14850 "

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 192, 298).

Lösungswärme von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = -4600$  cal., des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes  $+9150$  cal. Bei der Aufnahme des Krystallwassers werden  $13750$  cal. entwickelt. Lösungswärme:  $2\text{NaH}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = -10600$  cal., des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes  $+750$  cal. Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers  $+12100$  cal. (A mat l. c.).

Saure Phosphite entstehen durch unvollständige Neutralisation von  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Wurtz sättigte die Säure zu ein Drittel mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und erhielt  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3$ . Sie kryst. aus der Lsg. im Vakuum in glänzenden, zerfließlichen Prismen, die bei  $200^\circ$  etwas  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben und bei  $245^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{PH}_3$  zersetzt werden (Wurtz).  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  stellte Amat dar (C. r. 106. 1351; 110. 191; A. ch. [6] 24. 299; Ch. C. 1890. [1] 462): Die Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wird mit einer Lsg. von  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ges., bis Methylorange gefärbt wird. Aus der sehr konz. Lsg. kryst.  $2\text{NaH}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  beim Erwärmen in monoklinen Prismen. S.  $42^\circ$ . Löslichkeit bei  $0^\circ$  56, bei  $10^\circ$  66, bei  $42^\circ$  193. Bei  $100^\circ$  gibt es eine



syruartige Flüss., aus der sich Kryst. mit weniger  $H_2O$  ausscheiden. Beim Erhitzen im Vakuum entweicht alles  $H_2O$ .

**$NaH_2PO_3, H_3PO_3$**  wird wie das entsprechende K-Salz dargestellt. Lange Nadeln. S. 131° (Staudenmayer, Z. f. anorg. Ch. 5. 383; Ch. C. 1894. [1] 193).

Ein basisches Phosphit  **$Na_2PO_3$**  gibt Zimmermann (siehe Wislicenus, B. 7. 290) an. Aus dem Gemisch der Säure (1 Mol.) und NaOH (6 Mol.) soll Alk. eine stark alkalische, syruartige Flüss. fällen, welche annähernd die Zusammensetzung des basischen Phosphats besitzt. Amat konnte dieses Salz nicht erhalten.

**Natriumpyrophosphit**  $Na_2H_2P_2O_5$  entsteht aus saurem Natriumphosphit  $NaH_2PO_3$  bei 160°. In  $H_2O$  lösl., in Lsg. nimmt es namentlich in höherer T. und bei Gegenwart von Säuren  $H_2O$  auf und geht wieder in  $NaH_2PO_3$  über. Nach Zusatz von NaOH enthält die Lsg.  $Na_2HPO_3$ . Bei 110° geht 1 Mol.  $H_2O$  fort, in der Rothglut schmilzt es, verliert H und  $PH_3$  und lässt ein Gemenge von mehreren Natriumphosphaten ( $Na_4P_2O_7$  und  $NaPO_3$ ) zurück.

Molekulare Gefrierpunktniedrigung von  $Na_2H_2P_2O_5$  48,7.

Neutralisationswärme:  $H_4P_2O_5$  (gelöst) +  $2NaOH$  (gelöst) =  $Na_2H_2P_2O_5$  (gelöst) +  $2H_2O$  flüss. = +28600 cal. Lösungswärme (bei 13°) = +300 cal., bei der Aufnahme von  $H_2O$  und Umwandlung in das saure Phosphit  $NaH_2PO_3$  werden 6240 cal. entwickelt (Amat, C. r. 106. 1400; 108. 1056; 110. 191; A. ch. [6] 24. 321; Ch. C. 1888. 884; 1889. [1] 19; 1890. [1] 462).

**Natriumthiophosphite.** Natriumphosphite, in denen O zum Theil durch S ersetzt ist, stellte Lemoine dar (C. r. 93. 489; Ch. C. 1881. 675), indem er NaOH auf  $P_2S_3$  einwirken liess:  **$P_2OS_2, 2Na_2O, 6H_2O$**  und  **$P_2OS_2, 2Na_2O, 2H_2S, 4H_2O$** . In letzterem Salz scheint  $H_2S$  wie Krystallwasser gebunden zu sein, denn er geht schon bei Verwitterung verloren. Die Lsgn. verlieren beim Erwärmen leicht  $H_2S$  und hinterlassen Phosphite. Die trockenen Salze entwickeln  $H_2S$  bei 200 bis 240° und mit HCl, ihre Lsgn. fällen die meisten Metallsalze.

**Natriumhypophosphate.** Die syruartige Flüss., welche aus P durch Zerfließen an der Luft entsteht, gibt, mit einer konz. Lsg. von Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, einen Niederschlag von

**Dinatriumsubphosphat**, Halbsaures Salz  $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$ . Monokline Tafeln, in 45 Thln. kaltem, 5 Thln. kochendem  $H_2O$  lösl.; die Lsg. reagirt sauer. In Alk. unlösl. Verliert beim Erhitzen das Krystallwasser, dann entweicht selbstentzündlicher H:  $Na_2H_2PO_3 = 2NaPO_3 + H_2$ . Das getrocknete Salz gibt erst beim starken Glühen H ab, im Rückstand ist Phosphornatrium enthalten.

**Tetranatriumsubphosphat**, Neutrales Salz  $Na_4P_2O_6 + 10H_2O$ , aus dem vorigen durch Neutralisation mit  $Na_2CO_3$ . Kryst. in Nadeln des monoklinen Systems, die in  $H_2O$  ziemlich lösl. sind (1 Thl. in 30 Thln. kaltem  $H_2O$ ). Die Lsg. reagirt schwach alkalisch; beim Eindampfen entsteht ein Gemisch von diesem und dem vorigen Salz.

**$K_2Na_2P_2O_6 + 9H_2O$**  wird durch Neutralisation von  $Na_2H_2P_2O_6$  mit Pottasche oder von  $K_2H_2P_2O_6$  mit Soda in rhombischen Kryst. erhalten.

Verliert bei 100° 8 Mol. H<sub>2</sub>O (Bansa, Z. f. anorg. Ch. 6. 128; Ch. C. 1894. [1] 816).

**Trinatriumsubphosphat**, Viertelsaures Salz Na<sub>3</sub>HP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 9H<sub>2</sub>O. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einem Ueberschuss von Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gibt monokline Kryst. deren Lsg. alkalisch reagirt. In 22 Thln. H<sub>2</sub>O lösl.; verliert bei 100° sein Krystallwasser und entlässt bei höherer T. selbstentzündlichen H.

**Mononatriumsubphosphat**, Dreiviertelsaures Salz NaH<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Darstellung wie die des K-Salzes. Rhombische Kryst. Aus der Lsg. (namentlich der erw.) scheidet sich fast nur Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ab. Verhält sich beim Erhitzen wie das vorige.

**Pentanatriumdisubphosphat**, Dreiachtelsaures Salz Na<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 20H<sub>2</sub>O entsteht beim Kochen der Lsg. von etwa 1 Mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 4 Mol. Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Schief rhombische Tafeln, in 15 Thln. kaltem H<sub>2</sub>O lösl.; die Lsg. gibt beim Verdunsten erst Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, dann NaH<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Salzer, A. 187. 322; 194. 28; 211. 26; Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7).

Neutralisationswärme von	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (gel.)	+ ½ Na <sub>2</sub> O (gel.)	= +15140 cal.
"	"	+ 1 "	= +30100 "
"	"	+ ¾ "	= +42660 "
"	"	+ 2 "	= +54220 "
"	"	+ 3 "	= +55300 "
"	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (gel.)	+ ½ Na <sub>2</sub> O (gel.)	= +12680 "
"	"	+ 1 "	= +24120 "
"	"	+ ¾ "	= +25160 "

(Joly, C. r. 102. 259; Ch. C. 1886. 177).

**Natriumorthophosphate. Trinatriumorthophosphat.** Neutrales oder gesättigtes Salz Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, von Thomson (A. Phil. 26. 381; P. A. 6. 80) als phosphorkohlensaures Natron beschrieben. Wenn man H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, auch das einfach- und zweifachsaure Natriumorthophosphat, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (starker Ueberschuss, resp. 1 oder 2 Mol.) glüht, so bildet sich das wasserfreie Salz; auch entsteht es aus Natriumpyrophosphat beim Glühen mit NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Mitscherlich; Graham). Wird eine konz. Lsg. des einfachsauren Salzes mit überschüssiger Natronlauge gekocht, eingedampft und erkalten gelassen, so kryst. das Salz mit 12H<sub>2</sub>O aus der Lsg., und kann durch Umkryst. aus heissem H<sub>2</sub>O gereinigt werden. Amorpher P (mindestens 6 At.) wirkt in Rothglut auf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 Mol.) ein, wobei das ges. Phosphat, Kohle und CO erzeugt werden (Dragendorff, Ch. C. 861. 865; J. 1861. 110).

**Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O** kommt gelegentlich in den Aetznatronlauge der Fabriken in gelben oder rothen (durch vanadinsaures Natrium gefärbten) Kryst. neben Natriumnitrat, -thiosulfat etc. vor. Farblose, durchsichtige reguläre Octaëder; luftbeständig, von alkalischer Reaktion. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser, verliert bei 110° etwa 49% H<sub>2</sub>O, den Rest oberhalb 150°.

**Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 12H<sub>2</sub>O.** Darstellung siehe oben. Sechseckige Säulen des hexagonalen Systems (Dufet, Zeitschr. f. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7). Von kühlendem, alkalischem Geschmack (Thomson). S. 76,7°. SG. 1,618 (Schiff, A. 112. 88; J. 1859. 15), 1,620



(Clarke, Const. of nat. P. I. 1873). Löslichkeit bei 15,5° 19,6 (Graham). SG. der Lsgn. bei 15° und dem Prozentgehalt:

5	10	15	20°
1,0218	1,0445	1,0681	1,0925 (Schiff, A. 113. 197; J. 1859. 41).

Verliert, bei Luftabschluss geglüht, ca. 55%  $H_2O$ ; der Rest des  $H_2O$  entweicht beim Glühen des gepulverten Salzes, sehr leicht, wenn es mit  $PbO$  oder metaphosphorsaurem Natron gemengt ist (Graham) (1 Mol.  $H_2O$  ist besonders fest gebunden und wird von dem wasserfreien Salz unter beträchtlicher Wärmeentwicklung aufgenommen [Gerhardt, J. Ph. [3] 12. 57; J. 1847/48. 338]).

**$Na_3PO_4 + 7H_2O$**  (Hall, Ch. N. 54. 294).

Das durch Entwässern von  $Na_3PO_4 + 10H_2O$  erhaltene wasserfreie Salz ist schmelzbar, vom SG. 2,52 (Mittel) (Clarke, Am. Journ. of sc. a. arts [3] 14. 281; J. 1877. 43); leitet auch glühend den galvanischen Strom nicht (Burekhardt, Z. [2] 6. 212). Gefrierpunktsniedrigung für 1 g in 100 g  $H_2O$  0,298, molekulare Gefrierpunktsniedrigung 48,9 (Raoult, C. r. 98. 511). Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,392$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) 64,3 (Doumer, C. r. 110. 41). In Lsg. wird  $Na_3PO_4$  durch  $CO_2$  (auch in der Luft enthaltene) in einfachsaures Phosphat  $Na_2HPO_4$  und  $Na_2CO_3$  zerlegt (Graham; Rammelsberg, J. pr. 94. 237; J. 1864. 185). Auch andere Säuren, z. B. Essigsäure, entziehen ihm ein Drittel des Na (Berthelot, B. 9. 64).

Die Kryst. von  $Na_3PO_4 + 12H_2O$  absorbiren  $SO_2$  unter Erhitzen und schmelzen zu einer Flüss., die saures Natriumsulfit  $NaHSO_3$  und zweifachsaures Natriumphosphat  $NaH_2PO_4$  enthält; letzteres scheidet sich nach Zutatz von Alk. als Oel ab (Gerland, J. pr. [2] 4. 132; Gmelin-Kraut II. 1. 164). Ueber Zersetzungen durch S siehe Filhol und Senderens (C. r. 96. 1051; Ch. C. 1883. 376), durch  $AgNO_3$  etc. siehe Gmelin-Kraut (l. c.).

**Natriumfluoridtrinatriumphosphat**  $NaF, Na_3PO_4 + 12H_2O$  kryst. aus der mit Natronlauge versetzten Lsg. von  $Na_2HPO_4$  mit  $NaF$ ; entsteht beim Zusammenschmelzen von Flussspath (5 Thle.), Natriumpyrophosphat (5 Thle.), Soda (2 Thle.) und Extrahiren mit  $H_2O$ , auch durch Digestion von Kryolith ( $Na_6Al_2F_{12}$ ) mit  $Na_2HPO_4$  und  $NaOH$ , Lösen in  $H_2O$  und Filtriren. Glänzende, durchsichtige, reguläre Octaëder von alkalischem Geschmack. SG. 2,2165. Schmilzt beim Erhitzen, gibt dabei  $H_2O$  ab und dekrepitirt zuletzt. Löslichkeit bei 25° 12, bei 70° 57,5 (Briegleb, A. 97. 95; J. 1855. 337).

**$2Na_3PO_4 + NaF + 19H_2O$** , farblose Octaëder.

**$NaF + 2Na_3PO_4 + 18H_2O$**  wurde aus Sodalaug erhalten (durch  $Na_2S$  und vanadinsaures Natrium gelb oder roth gefärbt) (Thorpe, B. 5. 486; Rammelsberg, Ch. C. 1881. 131).

**Dinatriumorthophosphat**, Einfachsaures, zweidrittelgesättigtes Salz, gewöhnliches phosphorsaures Natron, Sal mirabile perlatum  $Na_2HPO_4$ ; MG. 141,78; 100 Theile enthalten 32,44 Na, 0,70 H, 21,83 P, 45,03 O; findet sich im Harn der Fleischfresser und in anderen thierischen Flüss. Entsteht durch genaue Neutralisation von  $H_3PO_4$  (in Lsg.) mit  $Na_2CO_3$  beim Erwärmen. Einfach-

saures Calciumphosphat  $[\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2]$ , wie auch das zweifachsaure  $[\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2]$  geben bei der Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Dinatriumphosphat. Die Reaktion verläuft in der Weise, dass  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  sich in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$  spaltet und ersteres mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  das Natriumphosphat gibt:  $2\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Frebault und Destram, Bl. 27. 499; Ch. C. 1877. 497). (Thénard, Soubeyran und Andere nahmen früher die einfache Zersetzung an:  $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .) Auch aus den Phosphaten anderer Metalle (Al, Fe) wird beim Kochen mit Natronlauge oder durch Glühen mit Natriumsalzen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaCl) und Auslaugen der Schmelze Natriumphosphat erhalten (für technische Verfahren anwendbare Reaktion, Williams, Ch. C. 1881. 544; Lauenstein, B. 12. 1362; Thomas; Gilchrist, B. 18. 349c).  $\text{H}_3\text{PO}_4$  soll NaCl (in konz. Lsg.) bei Siedehitze unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zersetzen (Blum, Ch. Z. 2. 87; Ch. C. 1887. 402). Zur Darstellung wird eine Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (aus Knochenasche dargestellt) mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zum Sieden erh., so lange noch  $\text{CO}_2$  entweicht, von Calcium- und Manganphosphat abfiltr. und zur Krystallisation eingedampft (Berzelius). Dabei wird auch etwa vorhandene arsenige oder Arsensäure mit ausgefällt (Anthon, Repert. 59. 338),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dagegen wird in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  übergeführt, das mit Natriumphosphat nicht zusammen kryst. (siehe Graham-Otto III. 1884. 339). Von den (nur technischen) Methoden zur Gewinnung des Phosphats aus den (in der Natur vorkommenden) Aluminium- und Eisenphosphaten oder P-haltigem Fe seien die Verfahren von Lauenstein und Thomas und Gilchrist erwähnt. Ersterer schliesst die Phosphate mit HCl auf, fällt mit Kalk die Phosphate wieder aus und kocht diese mit Natronlauge; Thomas und Gilchrist zersetzen NaCl oder  $\text{Na}_2\text{PO}_3$  mit einer Mischung von P-haltigem Fe und Oxyden, wie MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  auf basischem oder neutralem Herde.

Im  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Zustande (so aus den gewässerten Kryst. durch Erhitzen auf  $100^\circ$  oder längeres Liegen im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten) eine weisse Masse von schwachem Salzgeschmack, die in der Glühhitze unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust in Natriumpyrophosphat übergeht (Clark, Schw. 57. 428; Rose, P. A. 76. 13). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  vereinigt sie sich zuerst zu einem harten Klumpen, der 36,5%  $\text{H}_2\text{O}$  enthält (vielleicht das Hydrat  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ), und löst sich dann unter Wärmeentwicklung (Pfaundler, B. 4. 773; J. 1871. 118). Löslichkeit bei:

0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
2,5	2,8	3,9	5,8	9,3	15,4	24,1	39,3	63,9	74,8	82,5
55	60	65	70	75	80	85	90	95	990	
87,7	91,6	93,8	95,0	95,8	96,6	97,2	97,8	98,4	98,8	

(Mulder, Scheik. Verh. 1864. 100).

Einzelne Bestimmungen von Ferein (Pharm. Viertelj. 7. 244; J. 1858. 117), Neese (Russ. Zeitschr. Pharm. 1. 101; J. 1863. 180), Müller (J. pr. 95. 92; J. 1865. 167), Poggiale (J. Ph. [3] 44. 273; J. 1863. 181). Sied. der ges. Lsg.  $105^\circ$  (Griffith),  $105$  bis  $106,4^\circ$  (Mulder),  $106,5^\circ$  (Legrand). Ueber die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  im Gemenge mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  siehe Mulder (Scheik. Verh. 1864. 165), Gmelin-Kraut (II. 1. 193). Aus der wässerigen Lsg. kryst. je nach der T. verschiedene Hydrate:



$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  kryst. bei  $33^\circ$  in luftbeständigen Kryst. des monoklinen Systems (Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7). Verliert bei  $300^\circ$  ca. 48% seines Gewichts, in der Glühhitze noch ca. 3,5% (Clark, Edinb. J. of Sc. 14. 311; Schw. 57. 444).

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  kryst. in der Kälte (Marchand, J. pr. 59. 129). Wasserhelle Säulen des monoklinen Systems (Mitscherlich, A. ch. 19. 387; Brooke, A. Phil. 22. 286; Rammelsberg, Kryst. Chem. 125; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391; J. 1851. 166; Dufet l. c.). S.  $34,6^\circ$  (Person),  $35^\circ$  (Kopp), vergrößert beim Schmelzen sein Volumen um 5,1%. Der Ausdehnungskoeffizient des festen Salzes zwischen 5 und  $33^\circ$  wird durch die Formel  $v_t = v_0 (1 + 0,000083089 t - 0,00000047099 t^2 + 0,00000000017974 t^3)$ , des flüss. zwischen  $37$  und  $68^\circ$  durch  $v_t = v_0 (t + 0,000435 t)$  ausgedrückt. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer seidenglänzenden, strahligen Masse. Bereits unterhalb des S. tritt Zersetzung in ein lösl. und ein unlösl. Salz ein (auch durch die Verschiedenheit der spez. Wärme vor und nach dem Schmelzen bezeichnet, siehe unten); der wahre S. liegt wahrscheinlich zwischen  $40$  und  $41^\circ$ . SG. bei  $16^\circ$  1,5235 (Stolba), 1,525 (Schiff), 1,537 (Mittel) (Clarke, Const. of. nat. I. 1873). 1,55 (Buignet); nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei  $0^\circ$  1,586 (Kopp, A. 93. 129; J. 1855. 45).

Das Hydrat verwittert an der Luft und geht in das vorige über (J. Thomsen [Thermochem. Unters. III. 120] beobachtete als Zwischenprodukte die Hydrate  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ); an feuchter Luft aber wird die abgegebene  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge wieder aufgenommen. Die beim Erwärmen der Kryst. auftretende Dampftension ist für die 7 bis 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  haltenden Kryst. grösser als für Kryst. mit 7 oder weniger  $\text{H}_2\text{O}$ ; das Hydrat verhält sich demnach beim Erwärmen wie eine Verbindung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Debray, C. r. 66. 195; J. 1868. 77; Horstmann, Spl. 8. 125; Pfaundler, B. 4. 773; J. 1871. 118; Precht und Kraut, A. 178. 29; Ch. C. 1875. 770). Müller-Erzbach (B. 20. 137) fand dagegen die Dampfspannung für Kryst. mit 2 bis 7  $\text{H}_2\text{O}$  und mit 7 bis 12  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich konstant innerhalb der T.-Grenzen 13 und  $62^\circ$ .

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$   $0,260^\circ$ , molekulare Gefrierpunktserniedrigung 37,0 (Raoult, C. r. 98. 510). Gefrierpunkt der ges. Lsg. bei  $-0,45^\circ$ . 14 Thle., mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $10,8^\circ$  gemischt, erniedrigen die T. auf  $7^\circ$  (Rüdorff, B. 2. 68; J. 1869. 57). Optische Refraktion einer verd. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :  $\mu = 0,292$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) 41,5 (Doumer, C. r. 110. 41). Spez. Wärme von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $-20$  und  $2^\circ$  0,454, von schmelzendem zwischen  $44$  und  $97^\circ$  0,758 (Person, C. r. 23. 162; P. A. 70. 300). Latente Schmelzwärme von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  bei  $36,1^\circ$  66800 cal. (Person, C. r. 29. 300; A. ch. [3] 27. 250).

Die Lsg. absorbiert schnell und reichlich  $\text{CO}_2$ , die nach Zusatz von Säuren unter Aufbrausen zum Theil wieder entweicht; ein Theil der aufgenommenen  $\text{CO}_2$  ist mit Na in Verbindung ( $\text{NaHCO}_3$ ) getreten, ein anderer von  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert (Pagenstecher, Repert. 72. 318; Berzelius, J. 21. 124; Liebig, A. 62. 349; 79. 112; Setschenow, Med. C. Bl. 1875. 35; Ch. C. 1875. 97). Ueber die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Konzentration siehe Heidenhain und

L. Meyer (Spl. 2. 157; J. 1863. 92), Marchand (J. pr. 37. 321), Gmelin-Kraut (II. 1. 167). Säuren, auch die schwächsten (Essigsäure), entziehen dem Natriumphosphat vollständig 1 At. Na (Berthelot, B. 9. 64). Die Lsg. wirkt in der Hitze auf viele Salze zersetzend (z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , H. Rose), selbst Glasgefäße greift sie bei längerem Kochen an (Graham, P. A. 32. 54; siehe auch Gmelin-Kraut l. c.).

Wärmetönung bei der Bildung des Hydrats  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus  $2\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$  (kryst.) = +50050 cal. Lösungswärme des wasserfreien Salzes +5640 cal., des Hydrates  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  = -22830 cal. Die beiden ersten Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  werden unter grösserer Wärmeentwicklung aufgenommen als die folgenden, für welche im übrigen die Wärmewerthe gleich sind (J. Thomsen). Bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (gel.) + 1  $\text{H}_2\text{O}$  bei 22° werden 260 cal. gebunden

(Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1876. 25).

**Anderthalbfachsaures Natriumphosphat**  $\text{Na}_3\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . Die mit  $\text{NaOH}$  genau neutralisirte Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gibt nach dem Eindampfen im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schiefe, rhombische Prismen dieses Salzes mit  $3\text{H}_2\text{O}$ . Sie sind in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., verlieren bei  $100^\circ$  Krystallwasser und schmelzen bei höherer T. zu einer glasigen Masse. Die Lsg. gibt, im trockenen Luftstrom konz., Kryst. desselben Salzes mit  $15\text{H}_2\text{O}$ , die bei  $55^\circ$  schmelzen und bei  $100^\circ$  Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Filhol und Senderens, C. r. 93. 388; Ch. C. 1881. 675; C. r. 94. 649; Ch. C. 1882. 283).

**Mononatriumorthophosphat**, Zweifachsaures, drittelgesättigtes Salz  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  wird aus dem vorigen erhalten, indem man es mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  versetzt, bis  $\text{BaCl}_2$  nicht mehr gefällt wird, zur Krystallisation eindampft (Mitscherlich), resp. (bei Anwendung von  $\text{HNO}_3$ ) das Salz mit Alk. ausscheidet (Schwarzenberg, A. 65. 140). Entsteht auch durch unvollständige Neutralisation von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit Natronlauge, wobei das Salz der Flüss. durch Alk. entzogen werden kann (Berzelius). Ueber die Darstellung im Grossen aus  $\text{Na}_2\text{S}$  und Aluminiumphosphat siehe Weldon (B. 10. 1976; Ch. C. 1878. 110).

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  ist dimorph, beide Gestalten gehören nach Mitscherlich (A. ch. 19. 387) dem rhombischen System an; nach Joly und Dufet (C. r. 102. 1391; Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7) ist eine Form monoklin. Reaktion sauer, SG. 2,040 (Schiff). Bei  $100^\circ$  verliert es Krystallwasser, bei  $204^\circ$  die Hälfte des Konstitutionswassers unter Bildung von halbgas. Natriumpyrophosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , bei  $244^\circ$  den Rest, und es bleibt Natriummonometaphosphat zurück. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl.; in Alk. unlösl.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der bis zum SG. 1,5 konz. Lsg. beim Abkühlen in octaëdrischen Kryst. aus, die der sphenoidischen Hemiëdrie des rhombischen Systems angehören (Joly und Dufet l. c.). Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,200$ , Molekularrefraktion  $\mu \cdot M = 24,0$  (Doumer, C. r. 110. 41). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$   $0,225^\circ$ , molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $27,0$  (Raoult, C. r. 98. 110).



**Kaliumnatriumorthophosphat**  $\text{KNaHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Mitscherlich (A. ch. 19. 396) stellte dieses Salz dar, indem er  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisirte und die Lsg. kryst. liess.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KOH}$  geben beim Vermischen ihrer Lsgn. Krystalle dieses Salzes, während  $\text{KCl}$  in der Mutterlauge bleibt (Liebig, A. 62. 344). Monoklin, isomorph mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; Habitus kurzsäulen- oder dicktafelförmig; SG. 1,671, luftbeständig (Schiff, A. 112. 92; J. 1859. 15).

Neutralisationswärme von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NaOH}$  in verschiedenen molekularen Verhältnissen:

$\text{NaOH}$ (gel.)	$+ \frac{1}{6} \text{H}_3\text{PO}_4$ (gel.)	$= + 5880$ cal. (J. Thomsen)
"	$+ \frac{1}{3}$	$= + 11340$ "
"	$+ \frac{1}{2}$	$= + 13540$ "
"	$+ 1$	$= + 14830$ "
"	$+ 2$	$= + 14660$ "

$\frac{1}{2} \text{NaOH}$ (gel.)	$+ \text{H}_3\text{PO}_4$ (gel.)	$= + 7330$ cal. (J. Thomsen),
		$= + 7180$ " (Bertholet-Louguinine)
1	"	$= + 14680$ "
$1 \frac{1}{2}$	"	$= + 20880$ "
2	"	$= + 26330$ "
3	"	$= + 35590$ "
4	"	$= + 35200$ "
5	"	$= + 35500$ "
6	"	$= + 35500$ "

Reaktionswärme: $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (gel.)	$+ \frac{1}{2} \text{NaOH}$ (gel.)	$= + 4100$ cal.
"	1	$= + 7400$ "
"	1 $\text{KOH}$ (gel.)	$= + 7480$ "
"	2 $\text{NaOH}$ (gel.)	$= + 8600$ "

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 179; Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1876. 25; vergl. Joly und Dufet, C. r. 102. 259; Ch. C. 1886. 177). Ueber die thermischen Verhältnisse bei Einwirkung von Säuren auf Natriumphosphate siehe Berthelot und Louguinine (C. r. 81. 1072; A. ch. [5] 9. 36; Ch. C. 1876. 43).

**Natriumthiophosphate.** **Natriummonothiophosphat**  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{S}$  wurde von Wurtz (A. ch. [3] 20. 472; J. 1847/48. 362) durch Zersetzung von  $\text{PSCl}_3$  mit Natronlauge in glänzenden, hexagonalen Kryst. erhalten. Kubierschky (J. pr. 139. 97) erhielt dieses Salz, sowie das zweifach und dreifach substituirte aus  $\text{P}_2\text{S}_5$ , das durch Natronlauge in Natriumdithiophosphat  $\text{Na}_2\text{PS}_2\text{O}_2$  übergeführt wird; beim schwachen Erwärmen der Lsg. desselben (auf  $90^\circ$ ) geht es in Monothiophosphat über.

$\text{Na}_2\text{PSO}_3$  kryst. nach Kubierschky wie das Salz von Wurtz mit  $12\text{H}_2\text{O}$  in dünnen, sechsseitigen Blättchen, deren S.  $60^\circ$ .

Das Trithiophosphat  $\text{Na}_2\text{PS}_3\text{O}$  entsteht auf gleiche Weise wie Natriumdithiophosphat, aber bei niedrigerer T. Harte Kryst.

$\text{Na}_2\text{PS}_2\text{O}_2$ . Farblose, sechsseitige Pyramiden, vom S. 45 bis  $46^\circ$ .

**Neutrales Natriumpyrophosphat**, Gesättigtes Salz  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Glühen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Clarke) oder (nach Blum,

Ch. Z. 2. 87; Ch. C. 1887. 402) von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  
 $4\text{NaCl} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ . S. ca.  $880^\circ$  (Carnelley, Soc. 33. 273); geschmolzen ein durchsichtiges Glas, nach dem Erkalten eine undurchsichtige, krystallinische Masse. SG. 2,534 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen), 2,373 (Clarke, Am. [3] 14. 281; J. 1877. 143). Hygroskopisch, zieht über 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an, die im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder entweichen (v. Blücher, P. A. 50. 542). Löslichkeit bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
3,16	3,95	6,23	9,95	13,50	17,45	21,83	25,62	30,04	35,11	40,26

(Poggiale, J. Ph. [3] 44. 273; J. 1863. 181).

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der alkalisch reagirenden Lsg. Monoklin (Rammelsberg, Kryst. Chem. 136; Haidinger, P. A. 16. 510; Handl, A. W. 32. 250; J. 1859. 129; Seacchi, P. A. 109. 365; Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7). SG. 1,80 (Mittel) (Clarke, Am. J. of sc. a. arts [3] 14. 289; Joule und Playfair, Chem. Soc. Mem. 2. 401; 3. 57). Löslichkeit bei:

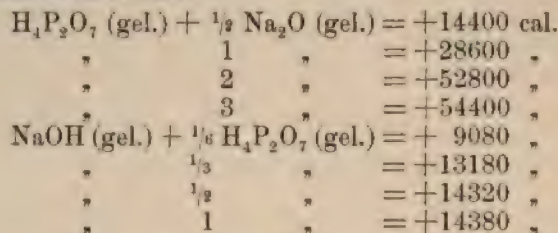
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
5,41	6,81	10,92	18,11	24,97	33,25	44,07	52,11	63,40	77,47	93,11

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,295$ , Molekularrefraktion  $\mu.M = 78,4$  (Doumer, C. r. 110. 41). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,172, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 45,8 (Raoult, C. r. 98. 110). Spez. Wärme von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zwischen  $17$  und  $98^\circ$  0,22833 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243). Das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Salz geht bei Einwirkung von Säuren, durch Glühen im H-Strom leicht in Orthophosphat über (Struve, J. pr. 79. 350; J. 1860. 73). Beim Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 Thl.) entstehen Natriummonometaphosphat und NaCl, mit einem Ueberschuss von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auch flüchtiges  $\text{PCl}_5$  (H. Rose, P. A. 74. 575). Ueber das Verhalten gegen S und die Halogene siehe Salzer (Arch. Pharm. 231. 663; Ch. C. 1894. [1] 316). Auch in Lsg. geht es leicht (beim Kochen mit Säuren) in Orthophosphat (oder -Säure) über (Stromeyer, Schw. 58. 132). Die Lsg. greift bei langdauerndem Kochen Glasgefäße an und enthält dann ein Orthophosphat (Graham). Ueber die Zersetzung durch Elektrolyse siehe Burekhard (Z. [2] 6. 212; J. 1870. 157); andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 168; I. 2. 132). Lösungswärme von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (anhydrisch) + 11850 cal., von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O} = -11670$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 118).

**Saures Natriumpyrophosphat**, Halbgesättigtes Salz  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  auf  $190$  bis  $204^\circ$  (Graham, siehe oben) oder durch Zersetzen des neutralen Pyrophosphats mit Essigsäure und Fällern mit Alk. (Schwarzenberg, A. 65. 139; J. 1847. 48. 346). Kryst. wasserfrei, gibt eine sauer reagirende Lsg. und verliert beim Glühen die Hälfte des Konstitutionswassers, als Rückstand bleibt saures Natriumtetraphosphat  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 328). Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen nicht und liefert, mit NaOH neutralisirt, das ges. Pyrophosphat (Graham). Aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  kryst. es mit  $\text{H}_2\text{O}$  in grossen, durchsichtigen, monoklinen Säulen (Bayer, J. pr. 106. 501; J. 1869. 253; Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7).



**Kaliumnatriumpyrophosphat**, durch Neutralisation des vorigen Salzes mit KOH erhalten. Feine, durchsichtige, anscheinend monokline Nadeln von alkalischer Reaktion (Schwarzenberg, A. 65. 140; J. 1847/48. 346). Neutralisationswärme:



**Natriummetaphosphate.** **Natriummonometaphosphat**  $\text{NaPO}_3$ . Neutralisationsprodukt von NaOH mit wenig überschüssiger Phosphorsäure beim Erwärmen (Fleitmann, P. A. 78. 361). Entsteht auch durch Erhitzen von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  auf 205 bis 244°. Die Lsg. gibt einen Rückstand von Natriummonometaphosphat; beim stärkeren Erhitzen (nicht bis zum Glühen) wird die Masse dichter; geschmolzen ist sie hart und schlackig, in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl. (Graham). Ein Gemenge von gleichen Theilen  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinterlässt beim Glühen Monometaphosphat, gemischt mit NaCl (Jannison, A. 59. 350). Das Salz entsteht ferner beim vorsichtigen Erhitzen von  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  (siehe Natriumtrimetaphosphat). Man erhält das Salz auch beim Zusammenschmelzen von 2 Thln.  $\text{NaNO}_3$  mit 1 Thl. eingedickter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Maddrell, A. 61. 63; J. 1847/48. 355). Weisses, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver von den Eigenschaften des K-Salzes. S. 617° (Carnelley, Soc. 33. 273). SG. eines aus  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  erhaltenen Produktes 2,476 (Mittel) (Clarke, Am. J. of sc. a. arts [3] 14. 281). Spez. Wärme zwischen 17 und 445° 0,217 (Kopp, Spl. III. 1. 289). Ueber besondere Zersetzungen siehe Fleitmann und Henneberg (A. 65. 334), W. Müller (P. A. 127. 428), Gmelin-Kraut (II. 1. 170).

**Natriumdimetaphosphat.** Die Molekulargewichtsbestimmungen von Tammann (J. pr. [2] 45. 417) (nach der Gefriermethode) haben ergeben, dass dem als dimetaphosphorsaures Natron bezeichneten Salz die Zusammensetzung des Trimetaphosphats ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) zukommt. Dasselbe entsteht durch Umsetzung von Kupfer-(Mangan-, Zink-)dimetaphosphat (eigentlich Trimetaphosphat; aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und einem Cu- etc. Salz durch Erhitzen zu erhalten) mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , Filtriren etc. Hygroskopische Nadeln, die bei 100° Krystallwasser verlieren. In 7,2 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. geht beim Kochen für sich, wie nach Zusatz von Säuren in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über. In starkem Alk. unlösl. Die Identität der Trimetaphosphate verschiedener Abkunft ist durch die Uebereinstimmung der elektrischen Leitfähigkeit erwiesen (Tammann).

Die Lsgn. dieses und des entsprechenden K-Salzes vereinigen sich zu einem krystallisirenden Doppelsalz, das beim Schmelzen in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Glas gibt (Fleitmann, P. A. 78. 339; J. 1849. 239).

**Natriumtrimetaphosphat.** Die Untersuchungen von Tammann (siehe oben) haben gezeigt, dass dieses Salz nach der Formel  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  zusammengesetzt, also das eigentliche Natriumdimetaphos-

phat ist. Entsteht durch Entwässern von Natriumammoniumphosphat  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , wobei nicht bis zum Schmelzen erh. werden darf. Aus der Lsg. kryst. zuerst Natriummonometaphosphat, dann dieses Salz (Fleitmann und Henneberg; siehe auch Lindbom, B. 8. 123). Wird die glasige Masse von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Fleitmann's Hexametaphosphat) in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, so krystallisiren Rhomboëder (nach Fleitmann und Henneberg triklone Formen) von neutraler Reaktion und rein salzigem Geschmack. Sie verlieren beim Erhitzen und späteren Schmelzen alles  $\text{H}_2\text{O}$ . In 4,5 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Fleitmann und Henneberg, 65. 307; J. 1847/48. 357).

Das von Fleitmann und Henneberg (P. A. 78. 354; J. 1849. 241) als tetrametaphosphorsaures Natron bezeichnete Salz, durch Zersetzung von Silber-, Blei-, Wismuth- etc. -metaphosphat mit  $\text{Na}_2\text{S}$  erhalten, gehört nach Tammann zu den Hexametaphosphaten.

**Natriumhexametaphosphat**  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ . Salze dieser Zusammensetzung sind auf den verschiedensten Wegen erhalten worden. Beim Erhitzen von Natriummonometaphosphat (und wohl auch der übrigen Polymeren) bis zum Schmelzen entsteht ein wasserhelles Glas von süßlichem Geschmack, das an der Luft zerfließlich und selbst in Alk. sehr lösl. ist (Graham).

Nach von Knorre (Z. angew. Ch. 1892. 639; Ch. C. 1892. [2] 1406) und Lüdert (Z. anorg. Ch. 5. 15; Ch. C. 1893. [2] 776) entsteht ein Hexametaphosphat auch, wenn man  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  auf starke Rothglut erhitzt und schnell abkühlt. Die Lösung zersetzt sich oberhalb  $30^\circ$  in das saure Pyrophosphat und Tetraphosphat.

Nach Tammann besteht dieses Metaphosphat aus mehreren metameren Hexametaphosphaten (wie das elektrische Leitungsvermögen der Salze verschiedener Abkunft zeigt). Von Tammann sind einige der Metameren des Natriumhexametaphosphats (in welchen mehrfach Na z. Th. durch K ersetzt ist) isolirt worden. Aus dem Kaliumsilberhexametaphosphat  $\text{K}_2\text{Ag}_4(\text{PO}_3)_6 + \text{H}_2\text{O}$  (durch Zersetzung von schwerlösl. Kaliummetaphosphat [Monometaphosphat] mit  $\text{AgNO}_3$  gebildet) und  $\text{NaCl}$  wurde durch Alk. eine gummiartige Masse gefällt, die geschmolzen glashell wird und die Zusammensetzung besitzt:  $\text{K}_2\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6 = \text{K}_2[\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6]$ , durch letztere Formel soll das verschiedene Verhalten der K- und Na-Atome bezeichnet werden. Ein anderes Salz aus dieser Klasse wurde aus 3 Aeq.  $\text{HPO}_3$  und 2 Aeq.  $\text{NaCl}$  bereitet; seine Zusammensetzung ist  $\text{K}_4\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6$ .

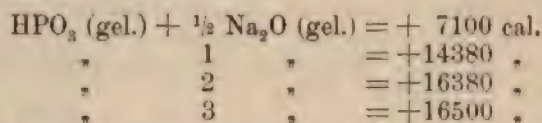
**Dinatriumtetranatriumhexametaphosphat**  $\text{Na}_2\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6$ , aus Silber- (Cadmium-, Blei- etc.) -metaphosphat und  $\text{Na}_2\text{S}$ , ist eine elastische Masse, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., stimmt in den Reaktionen mit  $\text{Na}_2\text{K}_4(\text{PO}_3)_6$  überein. Aus der elektrischen Leitfähigkeit ist zu erschliessen, dass in den drei letzten Salzen vier Metallatome (K resp. Na) fester an den Säurerest gebunden sind, während die beiden anderen in der Lsg. der Salze als Ionen abgespalten werden. Von allen wurden die Molekulargewichte (nach der Gefriermethode) bestimmt.

Zwei unlösl. Natriummetaphosphate, deren Konstitution nicht ermittelt wurde, erhielt Tammann 1. als Rückstand bei der Darstellung von Natriumtrimetaphosphat, 2. beim langsamen Abkühlen des geschmolzenen Natriummetaphosphats. Durch Entwässern von Ortho-



phosphorsäure gewonnene glasige Metaphosphorsäure gibt beim Neutralisieren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neben  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ein von Tammann als Natrium- $\beta$ -metaphosphat bezeichnetes Salz in mikroskopischen Kryst.

Ueber eine Verbindung von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit Natriummetaphosphat siehe Müller (P. A. 127. 428; J. 1866. 120), Gmelin-Kraut (II. 1. 193). Neutralisationswärme:



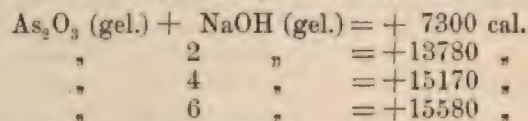
(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 191).

**Natriumtetraphosphat**  $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ . Beim Erhitzen einer Mischung von Natriumhexametaphosphat mit Natriumpyrophosphat entsteht eine krystallinische Schmelze, aus deren Lsg. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  Kryst. dieses Salzes abgeschieden werden; sie enthalten 40,85%  $\text{H}_2\text{O}$ , das neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und beim Glühen abgegeben wird. In 2 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; Reaktion schwach alkalisch, nach dem Kochen sauer (Fleitmann und Henneberg, Uelsmann; siehe Gmelin-Kraut II. 1. 172).

**Natriumdekaphosphat**  $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ , durch Zusammenschmelzen von Natriumpyrophosphat mit Natriumhexametaphosphat (von Graham) als glasartige Masse gebildet, aus deren Lsg. nur schwierig Kryst. zu erhalten sind (Fleitmann und Henneberg).

## Natrium und Arsen.

**Natriumarsenite.** Die Salze entsprechen den K-Salzen und sind wie diese zu erhalten (Pasteur, A. ch. 68. 308). In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., schwer kryst. zu erhalten (Filhol, Bloxam). Neutralisationswärme:



(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 200).

**Natriumarseniate.** **Trinatriumarseniat**, Neutrales Salz  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird durch Glühen von Arsensäure mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder aus einer Lsg. der Säure mit überschüssigem NaOH erhalten (Gmelin, Hdb. 2. 720; Fresenius, J. pr. 49. 185; 56. 30; Setterberg, Berz. J. 26. 106). Isomorph mit dem entsprechenden Phosphat (Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7). Luftbeständig, Reaktion alkalisch. S. 86°. SG. 1,762, des wasserfreien Salzes 2,813 bis 2,858 bei 21° (Clarke, Am. [3] 14. 281). In 3,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an. Optische Refraktion der verd. Lsg.:  $\mu = 0,298$ , Mol.-Refraktion  $\mu \cdot M = 61,4$ . Hall (Ch. N. 54. 294) beschreibt die Hydrate  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

**Dinatriumarseniat**, Einfachsaures Salz  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Eine heisse Lsg. von Arsensäure, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ges., gibt beim Ein-

dunsten (unterhalb  $18^{\circ}$ ) Kryst. dieses Salzes (Fresenius, J. pr. 54. 30). Isomorph mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , an der Luft verwitternd; SG. 1,87 (Schiff). Bei höherer T. kryst. es mit  $7\text{H}_2\text{O}$ , die bei  $200^{\circ}$  abgegeben werden.

**Sesquinatiumarseniat**,  $\text{Na}_3\text{H}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der genau mit  $\text{NaOH}$  neutralisirten Lsg. der Säure in monoklinen Kryst. In Lsg. spaltet sich das Salz in ein saures, das in Kryst. abgeschieden wird, und eine alkalische Lsg. (Filhol und Senderens, C. r. 93. 388; Ch. C. 1881. 675; C. r. 95. 343; Ch. C. 1882. 613). Mit dem entsprechenden K-Salz bildet es  $\text{K}_3\text{H}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{NaH}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Filhol und Senderens).

**Mononatriumarseniat**, Zweifachsaures Salz  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus dem vorigen erhalten, wenn man so lange Arsensäure zufügt, bis Ba-Salze nicht mehr gefällt werden. Konz. Arsensäurelsg. führt  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaNO}_3$  in  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  über; daneben bilden sich  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ . Isomorph mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Joly und Dufet, C. r. 102. 1391; Ch. C. 1886. 664). Noch leichter lösl. als  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ; SG. 2,535 (Schiff). Aus der Lsg. ist auch  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  erhalten worden, das ebenfalls isomorph mit dem entsprechenden Hydrat von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Joly und Dufet l. c.). Neutralisationswärme:

$2\text{H}_3\text{AsO}_4$ (gel.)	$+ \frac{1}{2} \text{NaOH}$ (gel.)	$= + 7330$ cal.
"	1 "	$= + 14830$ "
"	2 "	$= + 27080$ "
"	3 "	$= + 34030$ "
"	6 "	$= + 35280$ "
$\text{NaOH}$ (gel.)	$+ \frac{1}{6} \text{H}_3\text{AsO}_4$ (gel.)	$= + 6230$ "
"	$\frac{2}{3}$ "	$= + 11970$ "
"	$\frac{1}{2}$ "	$= + 13790$ "
"	1 "	$= + 14990$ "
"	2 "	$= + 14720$ "

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 197; Joly und Dufet, C. r. 102. 259; Ch. C. 1886. 177). Die Natriumarseniate finden in der Färberei und Zeugdruckerei Verwendung.

**Kaliumnatriumarseniat**  $\text{KNaHAsO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ , aus vorigem durch Neutralisation mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten; SG. 1,864. Nach Kotschoubey mit 9, nach Schiff mit  $7\text{H}_2\text{O}$  kryst.

Die Na-Salze anderer Arsensäuren von complizirter Zusammensetzung sind nur in Doppelverbindungen bekannt:  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_7$  (nach Mitscherlich aus 3 Mol.  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  [in Lsg.] und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten) und  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$  (aus äquivalenten Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , Setterberg).

**NaFl.Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 12H<sub>2</sub>O** entsteht nach Briegleb [A. ch. [3] 16. 493; A. 97. 95) beim Glühen eines Gemenges von 1 Thl.  $\text{CaFl}_2$ , 1 Thl.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 4 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 3 Thln.  $\text{NaNO}_3$  und Auskochen in regulären Octaëdern vom SG. 2,849, die sich bei  $25^{\circ}$  im 9,5-fachen, bei  $75^{\circ}$  im zweifachen Gewicht  $\text{H}_2\text{O}$  lösen. Aus der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lsg. von  $\text{Na}_3\text{HAsO}_4$  kryst.  $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Mitscherlich). Aequivalente Mengen  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vereinigen sich zu  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (Setterberg).



**Natriumsulfarsenite.**  $\text{NaAsS}_2$  und  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$  werden wie die entsprechenden K-Verbindungen erhalten und sind diesen sehr ähnlich. Nilson (J. pr. [2] 14. 2) stellte die folgenden dar:

$\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$  durch Sättigen von  $\text{As}_2\text{S}_3$  mit NaSH oder  $\text{Na}_2\text{S}$  als braune, amorphe Masse, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  blutroth wird.

$\text{Na}_2\text{S}, 2\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , auf gleiche Weise als rothbraune, amorphe Fällung erhalten, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein blutrothes Koagulum gibt. Die Lsg. in viel  $\text{H}_2\text{O}$  wird beim Kochen unter Gelbfärbung zersetzt.

$\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen der Lsgn. von NaSH mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  als braune, amorphe Fällung.

**Natriumsulfarseniate.**  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_7$ . Durch Digestion einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  in farblosen oder gelblichen, luftbeständigen Prismen erhalten (Fresenius, Fr. 1. 192; Rammelsberg, P. A. 52. 249; 90. 40). Die Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt, gibt eine citronengelbe, hygroskopische Masse derselben Zusammensetzung.

$\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_7 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Lsg. des vorigen durch Alk. als Krystallschuppen gefällt; kryst. aus der siedenden Lsg. in sechsseitigen, aus der kalten in vierseitigen Prismen. Beim gelinden Erwärmen verlieren sie  $\text{H}_2\text{O}$  und schmelzen bei höherer T. zu einer rothen Flüss. In der Mutterlauge dieses Salzes befindet sich  $\text{NaAsS}_2$ , das aber noch nicht in fester Form erhalten werden konnte.  $\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (s. oben) gibt mit der doppelten Menge NaSH behandelt eine Ausscheidung von As; dann kryst. aus der Lsg.  $3\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (Nilson l. c. 159).

Wird die gelbe Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingedampft, so entsteht eine lederbraune Masse, aus der Nilson (l. c.) ausser den genannten Sulfarseniaten noch das

**Sulfoxyarseniat**  $\text{Na}_2\text{O}, 2(\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2) + 7\text{H}_2\text{O}$  absonderte. Granatrothe, sechsseitige Tafeln oder kurze Prismen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Gelbfärbung zersetzt werden.

Andere Sulfoxyarseniate stellte Preis dar (Ch. C. 1882. 747; Ch. Z. 14; Ch. C. 1890. [1] 930; A. 257. 178; Ch. C. 1890. [1] 1049). Nach ihm entsteht das von Nilson gefundene Sulfoxyarseniat auch beim Zusammenwirken von NaSH,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und S; es besitzt aber die Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 5\text{As}_2\text{S}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung von NaOH auf  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ ; fast farblose, rhombische Kryst. Beim Erhitzen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. entsteht neben As und  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ :

$\text{Na}_3\text{AsSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, säulenförmigen Kryst.

$\text{Na}_2\text{HAsSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ , tafelförmige, lösl. Kryst.

$\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , farblose, rhombische, prismatische Kryst., ebenfalls lösl. Geuther (A. 240. 221) erhielt  $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$  als ungefährt Kryst. aus der heissen Lsg. von AsS in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ein Kaliumnatriumsulfarseniat kryst. aus dem Gemisch der Lsgn. beider in gelblichen, vierseitigen Tafeln.

## Natrium und Antimon.

**Natriummonoantimonit**  $\text{NaSbO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man sättigt eine Lsg. von 1 Thl. NaOH in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  in der Siedehitze mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , giesst in

eine grosse Menge siedendes  $H_2O$  und filtr. Beim Abkühlen scheiden sich quadratische Tafeln ab, beim Umkrystallisiren erscheinen Octaëder. Zersetzt sich an feuchter Luft rasch in amorphes  $Sb_2O_3$  und  $Na_2CO_3$ ;  $H_2O$  scheidet prismatisches  $Sb_2O_3$  ab.

**Natriumsesquiantimonit**  $2Na_2O, 3Sb_2O_3 + H_2O (= Na_4Sb_6O_{11} + H_2O)$ .  $Sb_2O_3$  wird in einer siedenden Lsg. von 1 Thl.  $NaOH$  in 2 Thln.  $H_2O$  in kleinen Portionen bis zur Sättigung gelöst; beim Erkalten kryst. die Verbindung.

**Natriumdiantimonit**  $Na_2Sb_4O_7$ , wie das vorige, aber bei Ueberschuss von  $Sb_2O_3$  erhalten. Rhombische Tafeln.

**Natriumtriantimonit**  $Na_2Sb_6O_{10}$ , ebenso, wenn man die Lsg. nur bis  $100^\circ$  erwärmt (Terreil, Cormimboeuf, C. r. 115. 1305; Ch. C. 1893. [1] 250).

**Natriumantimoniate.**  $NaSbO_3$  wird durch gummiartiges Kaliumantimoniat aus Na-Salzen als voluminöser, amorpher Niederschlag gefällt. In  $H_2O$  verwandelt sich der Niederschlag in körniges Natriummetantimoniat, das auch durch Fällung eines Na-Salzes mit Kaliummetantimoniat entsteht (Berzelius, Frémy, J. pr. 29. 86).  $NaSbO_3$  wird ferner durch Kochen von  $Sb_2S_3$  mit Natronlauge, durch Behandeln der Lsgn. von  $Sb_2O_3$ -Verbindungen ( $SbCl_3$  Brechweinstein) oder von  $Sb_2O_3$  selbst mit heisser Natronlauge und Oxydationsmitteln (Kaliumbichromat, rothes Blutlaugensalz,  $H_2O_2, KMnO_4$ ) gebildet (Knorre und Olschewsky, B. 18. 2359). Das Metantimoniat ist  $2NaSbO_3 + 7H_2O$ ; 1 Mol.  $H_2O$  wird erst oberhalb  $200^\circ$  ausgetrieben, man kann es deswegen als ein saures Pyroantimoniat auffassen:  $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ . In 350 Thln.  $H_2O$  lösl. Nach Heffter (P. A. 86. 417) wird beim Glühen etwas  $Na_2O$  frei, das aus der Luft schnell  $CO_2$  anzieht (Knorre und Olschewsky bestätigen dies nicht).

**Natriumsulfantimonite.**  $NaSbS_3$  wird aus der Lsg. von  $Sb_2S_3$  in Natronlauge mit Alk. gefällt. Amorphes, dunkles Pulver. Bildet ein Hydrat  $NaSbS_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (Unger, v. Fehling, Handwörterb. d. Chem. I. 699).

**Natriumsulfantimoniate.**  $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ , (Schlippe'sches Salz) (Schw. 33. 320). Wird gewöhnlich durch Kochen eines Gemenges von S und  $Sb_2S_3$  mit Natronlauge dargestellt. Kryst. aus der Lsg. in Tetraedern oder anderen Formen der tetraëdrischen Hemiëdrie des regulären Systems. Die Kryst. zeigen Zirkularpolarisation. Geschmack kühlend, salzig und hepatisch. SG. 1,806 (Schröder). Bei  $15^\circ$  in 2,9 Thln.  $H_2O$  lösl., aus der Lsg. durch Alk. gefällt. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse. An feuchter Luft überziehen sich die Kryst. mit einer braunen Kruste von  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$  und  $Na_2S$ , auch entstehen  $NaHCO_3$  und  $Na_2S_2O_3$  (Rammelsberg, P. A. 52. 193; B. 2. 34; v. Fehling l. c. 703). Säuren fällen aus der Lsg.  $Sb_2S_3$ . Das Schlippe'sche Salz dient zur Bereitung des medicinisch und technisch verwendeten Sulfur auratum ( $Sb_2S_3$ ).

Aus der Mutterlauge des Schlippe'schen Salzes kryst.

$Na_3SbS_4 + Na_2S_2O_3 + 10H_2O$  in sechsseitigen Pyramiden.

Bildungswärme von  $Na_3SbS_3$  (gelöst) nach der Reaktion  $Sb_2S_3$  (gefällt) +  $3Na_2S$  (gelöst) =  $2Na_3SbS_3$  (gelöst) = +22200 cal., berechnet aus der Wärmetönung bei den Reaktionen  $SbCl_3 + 3Na_2S$



(gelöst) =  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 3\text{NaCl} = +62000$  bis  $+69000$  cal., und  $2\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{NaCl}$  (gelöst) +  $3\text{H}_2\text{S}$  (gelöst) +  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (gefällt) =  $+36200$  bis  $+37200$  cal. (Berthelot, A. ch. [6] 10. 133).

$3\text{NaCl}, \text{SbCl}_3$ , Blätter;

$3\text{NaJ}, 2\text{SbJ}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , orangerothe, rechtwinkelige Tafeln;

$\text{NaFl}, \text{SbFl}_3 + (2)\text{NaFl}$ , glänzende Prismen, in 14 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , in 4 Thln. siedendem lösl.; Lsg. sauer reagirend;

$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{SbFl}_3$ , wie das entsprechende K-Salz zu erhalten (de Haën, Ch. C. 1889. [1] 176);

$\text{NaFl}, \text{SbFl}_3$ , anscheinend Würfel; gehen beim Erwärmen im feuchten Zustande in  $\text{NaFl}, \text{SbOFl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  über. Hexagonale, zerfliessliche Prismen. Darstellung aller wie bei den entsprechenden K-Verbindungen (v. Fehling, Handwörterb. I. 670 ff.).

### Natrium und Wismuth.

$2\text{NaCl}, \text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{NaJ}, \text{BiJ}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , braune Kryst.

$\text{NaJ}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{J}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus einem Gemisch von Sb und Bi, Br und NaJ.

$3\text{NaJ}, 2\text{SbJ}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , granatrothe, rechtwinkelige Prismen (Wurtz, Dict. d. chem. I. 608).

### Natrium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffnatrium**, Acetylennatrium. Na absorbirt beim Erwärmen Acetylgas und schmilzt; es entsteht  $\text{C}_2\text{HNa}$ ; bei dunkler Rothglut bleibt eine schwarze, kohlige Masse  $\text{Ca}_3\text{Na}_2$ , aus welcher durch  $\text{H}_2\text{O}$  wieder Acetylen entwickelt wird. Das gleiche Produkt geben Na und Allylen (Berthelot, Bl. [2] 5. 188; J. 1866. 514).

### Natriumkarbonat.

Soda, Alkali minerale fixum.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; MG. 105,84, 100 Thle. enthalten 43,45 Na, 11,31 C, 45,42 O.

Geschichtliches siehe bei Na und K.

Vorkommen: Natriumkarbonat ist in vielen Mineralwässern gelöst (als  $\text{NaHCO}_3$ ) enthalten (Karlsbad, Ems, Marienbad, Bilin etc.); besonders aber in den Natronseen Aegyptens, Kaliforniens, Mexikos; es kryst. dort als Natriumsesquikarbonat [siehe dieses] (Trona in Aegypten, Urao in Südamerika) aus; in ostindischen Seen gemengt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Wallace, Ch. N. 27. 205; Bl. [2] 20. 263; Ch. C. 1877. 272).

In den Steppen Ungarns wittert  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (mit oder ohne  $\text{H}_2\text{O}$ ) aus der Erde aus; es erscheint auch als Verwitterungskruste an Thonschiefer, vulkanischen Gesteinen (Trass) und Mauern (Mauersalpeter) (Kuhlmann, A. 38. 42; A. Vogel, J. pr. 25. 230; Ritthausen, J. pr. 102. 375 etc.; siehe Gmelin-Kraut II. 1. 136).

**Bildung.** Ueber die Entstehung aus  $\text{CO}_2$  und Na siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 78). Flüss.  $\text{CO}_2$  greift Na nur langsam an (Cailletet, C. r. 75. 1271; Bl. [2] 19. 20). Nach Beketoff (B. 13. 2391) wirkt  $\text{CO}_2$  bei gewöhnlicher T. nicht auf  $\text{Na}_2\text{O}$  ein; bei  $400^\circ$  geht die Vereinigung sehr schnell (unter Erglühen) vor sich.  $\text{CO}$  verbindet sich mit  $\text{Na}_2\text{O}$  zwischen  $290$  und  $300^\circ$  zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wobei Tropfen von Na ausgeschieden werden (Beketoff, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 1883. 277; B. 16. 1854).  $\text{NaOH}$  zerfließt an feuchter Luft und wird durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  wieder fest. Diese Reaktion bildet den Abschluss bei manchen neuerdings angegebenen Verfahren zur Sodadarstellung. Die Hauptprozesse bei der Sodafabrikation beruhen auf Umsetzungsreaktionen: zwischen  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  und  $\text{CaO}$  etc. Die besonders in Salzpflanzen vorkommenden organischsauren Na-Salze gehen beim Glühen in Natriumkarbonat über (vergl. auch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

**Darstellung.** Bis zum Aufkommen des Leblanc-Sodaverfahrens gewann man Soda hauptsächlich durch Veraschen natronreicher Pflanzen (Meerstrandspflanzen, z. B. *Atriplex*, *Salicornia*, *Salsola*; oder Meerpflanzen, wie *Fucus*arten, *Laminarien*, *Zostera*), ein an den Küsten Frankreichs, in Spanien, Schottland noch jetzt gebräuchliches Verfahren. Das gewöhnlich nur geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 bis 30%) enthaltende Produkt wird in Spanien Barilla, in Frankreich Varec und Salicor, in Grossbritannien Kelp, in Süd-Russland Araxessoda genannt. Bei der Verarbeitung von Schlempekohle auf Pottasche tritt als Nebenprodukt Soda in grossen Mengen auf (siehe Wagner, Chem. Technol. 1886).

In Folge der Bestrebungen, die mineralischen Vorkommen von Na, vor allem Steinsalz, für die Sodafabrikation zu verwerthen, sind zahlreiche Verfahren ausgearbeitet worden, von denen bisher zwei weiteste Verbreitung fanden, der Leblanc- und der Ammoniaksodaprozess.

I. Der *Leblanc-Sodaprozess* wurde 1793 von dem Erfinder Leblanc dem Wohlfahrtsausschuss mitgetheilt; er hat nach der chemischen Seite bis zur Gegenwart wenig Aenderungen erfahren. Dieser Prozess zerfällt in folgende Abschnitte.

1. Erzeugung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{NaCl}$ . Die Ueberführung wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2 + \text{O}$ , durch Umsetzung mit manchen Sulfaten (z. B. Kieserit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), Rösten mit Pyriten bewirkt. Die Zersetzung von  $\text{NaCl}$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Kammerschwefelsäure) geschieht in Flammöfen (nach Gossage, Gamble, Mactear; siehe Wagner, Technol. 1886. 212); es wird zunächst  $\text{NaHSO}_4$  gebildet; bei höherer T. setzt sich dieses mit  $\text{NaCl}$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  um. Nach Hargreaves und Robinson (W. J. 1875. 384; 1876. 365; 1878. 370; 1882. 330) lässt man  $\text{SO}_2$  (2 Vol.) mit Luft (entsprechend 1 Vol. O) und Wasserdampf (2 Vol.) in Rothglühhitze auf  $\text{NaCl}$  einwirken:  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$



+ 2NaCl = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HCl. Ueber Gewinnung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (auch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) aus MgSO<sub>4</sub> (oder Kainit) und NaCl(KCl) siehe Townsend (B. 13. 1891).

2. Umwandlung des Sulfats in Rohsoda. Das Sulfat wird mit Kreide (zuweilen auch Kalkhydrat) und Kohle gemischt und das Gemenge im Flammenofen unter Umrühren geschmolzen. Die hierbei stattfindenden chemischen Prozesse sind erst durch die neueren Untersuchungen von Gossage und Scheurer-Kestner aufgeklärt worden. Dumas nahm die folgenden Zersetzungen an: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4C = Na<sub>2</sub>S + 4CO und 2Na<sub>2</sub>S + 3CaCO<sub>3</sub> = 2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaO + 2CaS + CO<sub>2</sub>. Wahrscheinlich verliert aber nach der Bildung von Na<sub>2</sub>S das CaCO<sub>3</sub> die CO<sub>2</sub>, so dass ein Gemenge von CaO, Na<sub>2</sub>S und C bleibt, das sich in Na<sub>2</sub>O und CaS umsetzt; ersteres nimmt die beim Verbrennen des C entstehende CO<sub>2</sub> auf. Die Prozesse der Sodabildung lassen sich jetzt in die folgenden beiden Reaktionsgleichungen zusammenfassen: 5Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10C = 5Na<sub>2</sub>S + 10CO<sub>2</sub> und 5Na<sub>2</sub>S + 7CaCO<sub>3</sub> = 5Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5CaS + 2CaO + 2CO<sub>2</sub>. Während des Schmelzens entwickelt sich auch CO (das mit blauer Flamme verbrennt); es tritt erst nach Beendigung der Hauptreaktion auf und entsteht nach Unger durch Reduktion des überschüssig angewandten CaCO<sub>3</sub> mit Kohle (vergl. W. J. 1880. 276) (Kolb, Arch. [4] 7. 118; J. 1866. 849; Scheurer-Kestner, A. ch. [4] 11. 220; J. 1867. 904). Das von Leblanc angegebene Mischungsverhältniss ist: 100 Thle. Sulfat, 100 Thle. CaCO<sub>3</sub>, 50 Thle. Kohle; gegenwärtig werden auf 100 Thle. Sulfat 90 bis 121 Thle. CaCO<sub>3</sub>, 40 bis 75 Thle. Kohle angewandt. Ein Ueberschuss von CaCO<sub>3</sub> ist zu empfehlen, weil der Kalk als unschmelzbare Substanz in der nur breiartig erweichten Schmelze unvollständig zur Wirkung kommt und theilweise in CaO und CO<sub>2</sub> zerfällt (CaO wirkt auf Na<sub>2</sub>S nicht ein). Auch von der Kohle wird wesentlich mehr als die theoretisch erforderliche Menge verwandt; ein Theil wird bei der Nebenreaktion, welche zur Bildung von CO führt, verbraucht, dient aber deswegen dazu, den Zeitpunkt zu erkennen, wo die Hauptreaktion beendet ist (Erscheinen der blauen CO-Flamme). Bei niedriger T. dargestellte Rohsoda ist nur zusammengefrittet und enthält viel unzersetztes Na<sub>2</sub>S, zu stark erh. enthält Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, das durch Einwirkung von CaS auf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gebildet wurde: 2CaS + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + 2CaO + CO (Scheurer-Kestner). Wird die Schmelze längere Zeit an der Luft erh., so geht CaS in CaSO<sub>4</sub> über, das sich mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beim Auslaugen in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaCO<sub>3</sub> umsetzt (Pelouze, C. r. 48. 768; J. 1859. 716). Der Schmelzprozess wird in Flammenöfen (mit Kohle- oder Gasfeuerung), auf Drehherden (Drehcylindern, Revolvern) vorgenommen.

Die Zusammensetzung der Rohsodaschmelze ist annähernd: 45 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 CaS, 10 CaO, 5 CaCO<sub>3</sub>, 10 andere Bestandtheile. Eine nicht unbedeutliche Menge des Na (bis 30, selten unter 5%) geht verloren, bleibt als unzersetztes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder unlösliche Na-Verbindungen zurück; ein geringer Theil des Na verflüchtigt sich.

Die Ueberführung der Rohsoda in gereinigte geschieht durch Auslaugen der Schmelze und Abdampfen (eventuell nach dem Reinigen der Lauge). Wird die Schmelze vor dem Auslaugen feuchter Luft ausgesetzt, so ist ein Zurückgehen des Gehaltes an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht zu verhüten; Ca(OH)<sub>2</sub> setzt sich mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> um, CaS wird zu CaSO<sub>4</sub>

oxydirt, das ebenfalls  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Sulfat zurückverwandelt. Günstig ist allein die Oxydation von  $\text{Na}_2\text{S}$  zu Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Durch systematisches Auslaugen wird die Schmelze in eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ca. 45%) und einen unlöslichen Rückstand (Sodarückstand) zerlegt. Die Beschaffenheit der Lauge hängt von der Zusammensetzung der Rohsoda ab. Ausser  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  findet sich darin  $\text{NaOH}$ , das durch Einwirkung von  $\text{Ca(OH)}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gebildet wird; der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$  ist in der Lauge grösser als in der Schmelze, da  $\text{CaS}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{Ca(SH)}_2$  zerfällt und letzteres mit  $\text{NaOH}$   $\text{Na}_2\text{S}$  gibt; auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  setzt sich mit  $\text{CaS}$  um. Diese Reaktionen finden um so leichter statt, je stärker die Verdünnung der Lauge, je höher die T. ist, und je länger die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  dauert. Neben den genannten Verunreinigungen kommen noch Natriumsulfit, Natriumthiosulfat (ca. 0,35%), Cyannatrium, Thonerde, Kieselerde, Spuren von Fe (als Sulfid und Ferrocyanatrium) vor; das Sulfid scheidet sich allmählich als Niederschlag ab.

Zur Zerstörung der lästigen Fe- und S-Verbindungen sind viele Vorschläge gemacht worden. Ferrocyanatrium wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und das gleichzeitig anwesende  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  beim Erhitzen auf  $180^\circ$  als  $\text{FeO}$  niedergeschlagen:  $\text{Na}_4\text{Fe(CN)}_6 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 6\text{NaSCN} + 6\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaHCO}_3 + \text{FeO}$ ; gleichzeitig spaltet sich ein Theil des Cyans in  $\text{NH}_3$  und Ameisensäure (Hurter und Carey, J. 1880. 285). Der S der Sulfite wird häufig durch Oxydation mittelst eines Luftstroms beseitigt; ein Zusatz von  $\text{MnCl}_2$  (Ch. C. 1880. 336) oder  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Hydrat (Weldon-Schlamm, der zugleich die Cyanide oxydirt, B. 12. 2192), eine Mischung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{FeCO}_3$  mit  $\text{Ca(OH)}_2$  oder  $\text{CaCO}_3$  (Chance, B. 20. 28c; Ch. C. 1887. 374), Zn oder  $\text{ZnO}$  (Parnell, W. J. 1880. 277) beschleunigt die Oxydation. Mathieson und Hawliczek (B. 21. 78c) wenden überhitzten Wasserdampf an (von  $300$  bis  $500^\circ$ ), der S- und Cyan-Verbindungen unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  zerstört. Scheurer-Kestner (C. r. 92. 878; Ch. C. 1881. 393), sowie Deacon und Hurter (B. 19. 470c) empfehlen, einen elektrischen Strom durch die Lsg. zu leiten, wodurch ein Theil des S als solcher ausgeschieden wird, ein anderer als Sulfat zurückbleibt (vergl. auch Pechiney, Ch. C. 1878. 2158; Weldon, B. 12. 139, 1492).

Beim Abdampfen der Lsg. scheidet sich zuerst  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ab; die Mutterlauge (Rothlauge) enthält vorzugsweise  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$ . Das ausgesoggte Sodasalz wird in einem Flammenofen calcinirt, um  $\text{Na}_2\text{S}$  zu oxydiren; das Produkt ist die calcinirte Soda. Man dampft auch die Lsg. ohne weiteres zur Trockne.

Zur Darstellung der krystallisirten Soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  wird die calcinirte Soda in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, geklärt und erkalten gelassen; alsdann setzen sich grosse Kryst. ab, die durch Umkryst. aus heisser Lsg. gereinigt werden.

Verarbeitung der Sodarückstände. Der beim Auslaugen der Rohsodaschmelze bleibende Rückstand enthält als werthvollen Bestandtheil S, den abzuscheiden in mehrfacher Hinsicht wünschenswerth ist. Erst in neuerer Zeit ist die Rückgewinnung gelungen, welche nach den folgenden Methoden betrieben wird:

1. Nach Schaffner (W. J. 1868. 185; J. pr. 106. 62). Die Sodarückstände werden der Luft ausgesetzt und dadurch die Ca- und



S-Verbindungen oxydirt; es entsteht anfangs Polysulfuret, das in Calciumthiosulfat  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  übergeht. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Prozesses laugt man mit  $\text{HCl}$  aus, dabei wird  $\text{S}$  gefällt,  $\text{SO}_2$  entwickelt sich, wirkt aber sogleich auf die Calciumsulfide unter Regeneration von  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ . Schaffner stellte aus Laugen von verschieden stark oxydirten Rückständen Mischungen dar, welche nach Zusatz von  $\text{HCl}$  immer noch überschüssiges  $\text{SO}_2$  entliessen. Mond (Ch. N. 1867. 176; 1868. 461; W. J. 1868. 177), der die Oxydation der Rückstände in den Auslaugekästen vor sich gehen lässt, bringt abwechselnd  $\text{HCl}$  und Schwefellauge zusammen, in der das Mengen-Verhältniss von Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat derart ist, dass weder  $\text{H}_2\text{S}$  noch  $\text{SO}_2$  frei werden kann. Die Zusammensetzung der anzuwendenden Schwefellauge wird nach Mond aus der Zersetzungsgleichung berechnet:  $\text{CaSO}_3 + 2\text{CaS} + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Der ausgefallene  $\text{S}$  wird durch überhitzten Wasserdampf unter Druck mit einem Zusatz von Kalkmilch (zur Entfernung der noch vorhandenen freien Säure) geschmolzen. Der eigentliche Verlauf des Oxydationsprozesses ist wahrscheinlich im wesentlichen folgender: Feuchte Luft bewirkt zunächst blosse Hydratation von  $\text{CaS}$  zu  $\text{Ca}(\text{SH})(\text{OH})$ , diese Verbindung gibt bei weiterer Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$  wieder  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ . Der  $\text{O}$  wirkt nun auf  $\text{H}_2\text{S}$  und macht daraus  $\text{S}$  frei.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aber reagirt mit  $\text{S}$  in der Hitze unter Bildung von Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat:  $12\text{S} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaS}_2\text{O}_3 + 2\text{CaS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . In der Lsg. sind also schliesslich Calciumthiosulfat und Calciumpentasulfid vorhanden, welche mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  geben (Divers). Niedere Sulfide von  $\text{Ca}$  sind jedenfalls in der Schwefellauge nicht sicher nachgewiesen, dagegen enthält sie auch Calcium- und Natriumsulfit, sowie das von Schöne beobachtete Calciumoxytetrasulfid  $\text{Ca}(\text{OS})_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Die Sulfide werden durch  $\text{SO}_2$  in Thiosulfat übergeführt; aus letzterem entsteht durch Einwirkung von überschüssigem  $\text{SO}_2$  Trithionat  $\text{CaS}_3\text{O}_3$  nach:  $2\text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{CaS}_3\text{O}_3 + \text{S}$ , das beim Erwärmen in  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{SO}_2$  zerfällt (siehe dagegen Lunge, B. 11. 521; Ch. C. 1878. 360; D. 228. 252). Auch Pentathionsäure kann gelegentlich beim Zusammentreffen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  entstehen, zerfällt aber schnell in  $\text{SO}_2$  und  $\text{CaSO}_4$  (Lunge, J. 1878. 294). Es gelingt bei diesem Verfahren nicht, allen  $\text{S}$  durch Auslaugen der Rückstände in Lsg. zu bringen, da  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$  in  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ -Lsg. unlöslich ist und die Zersetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  alsdann nicht erfolgen kann. (Vergl. Rosenstiehl, Bl. [2] 9. 339; W. J. 1868. 195; Oppenheim, B. 1. 242; Scheurer-Kestner, Bl. [2] 9. 419; W. J. 1868. 184; Mond, W. J. 1871. 276).

Ein ähnliches Verfahren, bei dem gleichzeitig die Wiederbelebung der  $\text{Mn}$ -Rückstände von der Chlorkalkfabrikation bezweckt wird, ist von P. W. Hofmann angegeben worden. Die Oxydation der Rückstände wird durch einen Zusatz von  $\text{FeS}$  wesentlich beschleunigt, geschieht aber im übrigen in ähnlicher Weise wie beim vorigen Verfahren. Die Laugen werden mit den noch viel  $\text{HCl}$ -haltenden Manganbrühen vereinigt, worauf, gewöhnlich unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung,  $\text{S}$  ausfällt.  $\text{H}_2\text{S}$  wird zu  $\text{SO}_2$  verbrannt und dieses Gas in die Schwefellauge geleitet, in welcher sich dann unter  $\text{S}$ -Abscheidung Calciumthiosulfat bildet, das man durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  überführt. Man ver-

mischt die neutralen Manganbrühen wieder mit oxydirten und frischen Rückständen, fällt durch Kalk Fe aus und behandelt von neuem mit Schwefellauge. Diesmal entsteht ein Mn-haltiger Niederschlag, der zur Darstellung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der für die Chlorkalkfabrikation tauglichen Manganoxyde dient.

Die beschriebenen Verfahren sind nicht geeignet, um den ganzen S-Gehalt der Rückstände wieder zu gewinnen; auch bleibt alles Ca unverwendbar zurück. Schaffner und Helbig (W. J. 1878. 419; 1879. 273; 1882. 359; 1883. 258) erreichten die vollständige Ausnutzung auf folgendem Wege: CaS (des Rückstandes) und  $\text{MgCl}_2$  setzen sich in  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgS}$  um (beim Erhitzen).  $\text{MgS} + 2\text{H}_2\text{O}$  gibt  $\text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Nach dem Austreiben von  $\text{H}_2\text{S}$  wird in dem Rückstande (wesentlich  $\text{MgO}$  und  $\text{CaCl}_2$ ) durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  folgende Zersetzung bewirkt:  $\text{MgO} + \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{CaCO}_3$ .  $\text{H}_2\text{S}$  lässt man auf  $\text{SO}_2$  einwirken, wobei der gesammte S abgeschieden wird. Als Nebenprodukte entstehen bei letzterem Prozess häufig Tetra- und Pentathionsäure; Gegenwart einer Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  verhindert ihre Entstehung. Abänderungen von Kynaston (D. 260. 232; Ch. C. 1886. 493). Nach dem Vorschlag von Opl wird durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  das S als  $\text{Ca(SH)}_2$  in Lsg. gebracht und letzteres durch Erhitzen in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  zerlegt (D. 246. 37; Ch. C. 1883. 9). Chance (Ch. C. 1888. 695) lässt  $\text{CO}_2$  (aus Kalköfen) auf die Schwefellauge einwirken; es entsteht  $\text{H}_2\text{S}$ , der zu  $\text{SO}_2$  oxydirt wird; ähnlich verfährt Mactear (B. 17. 32c). Ueber Gewinnung von  $\text{Na}_2\text{S}$  aus Sodarückständen siehe Weldon (Pharm. J. 1882. 483; B. 16. 223).

*Ammoniak-Sodaprozess.* Von Dyar und Hemming bereits 1838 angewendet; Schlösing und Rollant führten einige Verbesserungen aus (A. ch. [4] 14. 5; W. J. 1868. 199); Solvay vervollkommnete das Verfahren so weit, dass es die Leblanc-Sodafabrikation erheblich zurückdrängte (Solvay, Bl. [2] 19. 479; B. 6. 842, 846; R. Wagner, Deutsche Ind.-Ztg. 1873. 341; Ch. C. 1873. 636; Bouvonlard, Bl. [2] 19. 286; Mond, D. 258. 335; Ch. C. 1886. 189). In die Lsg. von 30 bis 33 Thln.  $\text{NaCl}$  in 200 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{NH}_3$  eingeleitet, sodann unter Druck  $\text{CO}_2$ . Es vereinigen sich zuerst  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  zu Ammoniumbikarbonat  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Darauf tritt folgende Reaktion ein:  $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Die letztere Reaktion lässt man in dem sog. Absorbirer vor sich gehen, einem langen Cylinder mit vielen Querplatten, die von zahlreichen Oeffnungen durchbohrt sind.  $\text{NaHCO}_3$  scheidet sich in dem Cylinder als krystallinischer Niederschlag ab, wird durch Filtration von der Lauge geschieden und durch Calcination (in verschiedenartigen Gefässen) in Soda übergeführt. Um die Ausfällung von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zu verhindern, setzt Schreib (D. 261. 349; Ch. C. 1886. 825; B. 19. 720c) der ammoniakalischen  $\text{NaCl}$ -Lsg. während der Sättigung mit  $\text{CO}_2$  festes  $\text{NaCl}$  zu; in dem Maasse, wie  $\text{NaHCO}_3$  ausfällt, löst sich dann  $\text{NaCl}$ , so dass etwa ausgeschiedenes  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  sogleich zersetzt werden kann. Die Zersetzung von  $\text{NaCl}$  durch  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  erfolgt niemals vollständig, zuweilen findet sogar Rückzersetzung von  $\text{NaHCO}_3$  zu  $\text{NaCl}$  statt (siehe Bauer, B. 7. 272; Günsberg, B. 7. 644; Schlösing, B. 16. 1244). Die günstigste Ausbeute wird mit einer Lsg. von



24,3 bis 25,8% NaCl und 11,5 bis 8,9%  $\text{NH}_3$  erzielt, nämlich 73% der theoretischen (Schreib, Z. angew. Chem.). Schlösing stellt neuerdings erst krystallinisches  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  dar und behandelt dies mit NaCl-Lsg. (B. 19. 805c; Lunge, Z. angew. Chem. 1889. 695; Ch. C. 1890. 1. 365). Die Mutterlauge von  $\text{NaHCO}_3$  kann durch weiteres Einleiten von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  wieder zur Zersetzung von NaCl fähig gemacht werden (Schreib, Z. angew. Chem. 1889. 445, 486; Ch. C. 1889. 2. 822; Schüchtermann, B. 16. 813). Aus dem Nebenprodukt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gewinnt man durch Erhitzen mit CaO alles  $\text{NH}_3$  wieder (siehe auch Wigg und Pratt, B. 18. 305c; Wagner, Chem. Technol. 1886. 242; Solvay, B. 11. 998, 1268, 1701; 12. 2388; Schreib, Ch. Z. 14. 489; Ch. C. 1890. 1. 883). Ueber Benutzung von Gaswasser (enthaltend  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) beim Ammoniaksodaprozess siehe D. 223. 82; Ch. C. 1877. 169.

Krystalsoda scheidet sich aus der zum Sieden erh. Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  ab, nachdem die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beendet ist (B. 17. 242). Carey und Hurter (B. 17. 5940) ersetzen in dem Ammoniaksodaprozess NaCl durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; die Umsetzung geht aber nur bei bestimmter T. und unter hohem Druck vor sich (Wagner, 1886. 245; siehe auch Wigg, B. 18. 463c; Weldon, B. 17. 594c).

Von anderen Methoden zur Darstellung von Soda sind noch in Anwendung: 1. Kryolith  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{F}_{12}$  wird mit CaO oder Kreide erh.:  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{F}_{12} + 6\text{CaO} = 6\text{CaF}_2 + 2\text{Na}_2\text{AlO}_3$ . Letztere Verbindung wird in Lsg. durch  $\text{CO}_2$  zersetzt, Thonerde (die auf Al-Salze verarbeitet wird) schlägt sich nieder, während Soda gelöst bleibt (Schwarz, D. 166. 283; J. 1862. 666; J. Thomsen, D. 166. 441; Bing, Ch. C. 1863. 960; Smith, Ch. N. 23. 270; Ch. C. 1871. 406; J. Thomsen, D. 167. 362; W. J. 1863. 339; Sauerwein, Ch. C. 1862. 577; J. 1862. 666; Wagner, W. J. 1863. 343; Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 52. 69). — 2. Bei der Ueberführung von  $\text{NaNO}_3$  in  $\text{KNO}_3$  durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bleibt Soda als Nebenprodukt. — 3. (Früher angewandte Methode.)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Kohle schmelzen beim Erhitzen unter Entwicklung von CO und  $\text{CO}_2$  zu einem Doppelsulfuret ( $\text{Na}_2\text{Fe}_4\text{S}_3$ ) zusammen, das mit  $\text{CO}_2$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und einen unlösl. Rückstand von  $\text{Na}_2\text{Fe}_4\text{S}_3$  zerfällt. Letzterer geht beim Rösten wieder in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über (E. Kopp, A. ch. [3] 48. 81; J. 1856. 793). Nach Stromeyer (A. 107. 333; J. 1858. 647) entsteht  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bereits in der Schmelze. — 4.  $\text{Na}_2\text{S}$  gibt mit feuchter  $\text{CO}_2$  Soda nach der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  (Weldon, B. 10. 1976; Ch. C. 1878. 110; Condy, B. 11. 523; Ch. C. 1878. 368; Gossage und Williamson, Soc. Chem. Ind. 12. 1030; Ch. C. 1894. [1] 615). Zur Fabrikation von Soda im Grossen ist dieses Verfahren auch wohl jetzt noch nicht geeignet. Siehe auch die Vorschläge von Siermann (B. 12. 140a; Ch. C. 1879. 480):  $\text{Na}_2\text{S}$  mit Thonerde, und Behncke (Ch. C. 1880. 47): Bauxit mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Kohle und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu glühen und die entstandenen Aluminate auszulaugen; Buckau (B. 25. 181c): Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit BaS und Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$ . Wallace und Claus (B. 11. 1386; Ch. C. 1878. 832) lassen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. mit Gaswasser (enthaltend Ammoniumkarbonat) zusammenwirken. Nach ganz analogen Verfahren kann Pottasche dargestellt werden. Ueber ältere, zur Fabrikation empfohlene Methoden siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 143).

Neuere Vorschläge: Von Böhlig (Ch. C. 1877. 494): Magnesiumoxalat wird mit NaCl umgesetzt, das entstandene Natriumoxalat durch  $MgCO_3$  in  $NaHCO_3$  übergeführt. Magnesiumoxalat wird wieder gewonnen. (Auch zur Fabrikation von Pottasche geeignet). Lieber (B. 12. 1137; Ch. C. 1879. 768), Vorster und Grüneberg (Ch. C. 1883. 556): Aus NaCl und  $Al_2O_3$  wird bei Einwirkung von überhitztem Wasserdampf Natriumaluminat gebildet, dieses durch  $Ca(OH)_2$  zerlegt. Ferner: Condry (B. 11. 523), Knab (B. 11. 1468, Umsetzung von NaCl und PbO), Solvay (B. 11. 212; 14. 2713), Vogt und Figge (B. 18. 393c), Weldon (B. 15. 400, Umsetzung von NaCl mit  $K_2CO_3$  unter Einleiten von  $CO_2$ ); Leith (Ch. C. 1891. 2. 367); Laur (Patentbl. 11. 719; Ch. C. 1891. 1. 176); Claus (Ch. C. 1887. 1059). Modifikationen des Ammoniaksodaprozesses: Staub (Patentbl. 9. 855; Ch. C. 1889. 1. 360; B. 21. 908c); Parnell (Journ. of the soc. of chem. Ind. 8. 11; Ch. C. 1889. 1. 402), Parnell und Simpson (Ch. C. 1887. 499; B. 21. 762c), Oettel (Ch. Z. 18. 69; Ch. C. 1894. [1] 404).

Auch die Darstellung mittelst Elektrolyse von NaCl (Bildung von NaOH, in das  $CO_2$  geleitet wird) ist mehrfach vorgeschlagen worden, so von Spilker und Löwe (Patentbl. 12. 186; Ch. C. 1891. 1. 815; D. 288. 186); Marx (B. 25. 182c).

Ueber die thermochemischen Verhältnisse bei der Bildung der Soda siehe Lunge (Z. angew. Chem. 4. 95; Ch. C. 1888. 617).

Die gewöhnlichen Verunreinigungen der Soda sind: NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCO_3$  (Natrium-, Eisensulfuret, Natriumsilikat und -Phosphat etc.) (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 145), namentlich in der Leblanc-Soda vorkommend. Durch wiederholtes Umkryst. wird sie von diesen Beimengungen fast völlig befreit. Zur Entfernung des Fe muss man in einer Silberschale glühen, den Rückstand mit wenig  $H_2O$  übergiessen, eindampfen und das Verfahren wiederholen;  $SiO_2$  aber kann auf diese Weise nicht vollständig unlöslich abgeschieden werden (Stas). Zur Entfernung des Nitrats und Nitrits behandelt Solvay (Bl. [3] 2. 357; Ch. C. 1889. 2. 843) die Lsg. mit Zn.

Eigenschaften. Entwässertes  $Na_2CO_3$  ist weiss, undurchsichtig, schmilzt nach V. Meyer und Riddle (B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079) bei  $1098^\circ$  (unter Verlust von  $CO_2$ , siehe unten) (Jacquelin, A. ch. [3] 32. 205). Geschmack und Reaktion alkalisch, weniger ätzend als  $K_2CO_3$ .

	Favre u. Valson (C. r. 77. 559)	Karsten	Filhol (J. 1847/48. 41)	Quincke (P. A. 138. 141; J. 1869. 35)
SG.	2,407 bei $20^\circ$	2,6459	2,509	2,509 bei $0^\circ$ 2,041 beim S.

In  $H_2O$  unter Erwärmen lösl. Löslichkeit bei:

0	5	10	15	20	25	30	32	32.5	38	104°
6.97	—	12.06	16.20	21.71	28.50	37.24	—	—	51.67	45.47 (Löwel)
7.1	9.5	12.6	16.5	21.4	28.0	38.1	46.4	59	(Mulder, Scheik. Verh. 1864. 129).	

Siehe auch Payen (A. ch. [3] 43. 233, 488). Oberhalb  $32.5^\circ$  sinkt die Löslichkeit, zwischen  $34$  und  $79^\circ$  lösen 100 Thle.  $H_2O$  stets 46,2 Thle. und bei

80	85	90	95	100	105°
46.1	45.9	45.7	45.6	45.4	45.1 Thle. $Na_2CO_3$

(Mulder l. c.; Poggiale. A. ch. [3] 8. 468).



Aus der Lsg. kryst.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit verschiedenem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt je nach der T., bei der die Lsg. eingedampft wurde, und je nachdem die Lsg. bei freiem oder beschränktem Luftzutritt erkaltete.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  kommt in der Natur als Thermonatrit vor (Dana, Syst. of. Min. 5. Aufl. 705). Entsteht als Niederschlag beim Eindampfen der Lsg. und kryst. bei 25 bis 37° (75 bis 85° Schindler, Marignac) aus der ges. Lsg. in vierseitigen Tafeln (Haidinger; Löwel, A. ch. [3] 33. 388). Verwitterungsprodukt der anderen Hydrate bei 37,5° (Schindler); kryst. auch, wenn man  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  im Krystallwasser geschmolzen erhält. Rhombisch, Habitus tafelförmig oder prismatisch (Marignac, A. Min. [5] 12. 53; J. 1857. 137; Haidinger, P. A. 5. 369). Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen 87 und 100° und zerfällt zu Pulver. Hygroskopisch, bei 104° in  $\text{H}_2\text{O}$  weniger lösl. als bei 38° (Löwel, A. ch. [3] 44. 327; J. 1855. 336).

Geschmolzenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  scheidet beim Erhitzen  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ab, das in trockener Luft sehr leicht 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert (J. Thomsen, B. 11. 2042).

$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich nach Morel (Ch. C. 1890, 1. 575) bei langsamem Verdunsten einer konz. Lsg. des wasserfreien  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 18 bis 25° als rhombische Kryst.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  kommt in Südamerika vor (als Effloreszenz an Flussufern) Schickendantz (A. 155. 359).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Verwitterungsprodukt von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (bei 12,5°) (Schindler), kryst. ferner aus der beim Schmelzen des genannten Hydrats erhaltenen Flüss. oberhalb 33° (Berzelius); einmal auch aus Sodalauge erhalten (Persoz, P. A. 32. 303; J. pr. 3. 49).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Nach Mitscherlich scheidet sich dieses Hydrat in der Luft ausgesetzten Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{S}$  ab, auch aus dem Gemisch der Lsgn. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaCl}$ .

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  anscheinend nur bei beschränktem Luftzutritt, namentlich auch bei Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{NaCl}$  (Marignac, A. Min. [5] 12. 55; J. 1857. 137). Auch aus der Schmelze von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  erhält man es bei langsamem Abkühlen (Rammelsberg, Neueste Forschungen 1857. 75; Thomsen, Am. Phil. 26. 448). Es kryst. nach Löwel (A. ch. [3] 33. 353; J. 1851. 331) in zwei Modifikationen:

a) Aus der kochend ges. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  scheiden sich nach dem Zufügen von Alk. vom SG. 0,835 bei beschränktem Luftzutritt allmählich klare, durchsichtige Rhomboëder des Hydrats ab (nach Löwel ohne bemerkbare Wärmeentwicklung), die bald trübe werden und dann die Löslichkeit der Modifikation b besitzen, auch besteht zuweilen die Mutterlauge mit den Kryst. zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

b) Kryst. aus der gleichen Lsg. wie die vorige Modifikation, zugleich mit diesem zwischen 0 und 23°; man erhält es auch aus der ges. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  an freier Luft oder unter Bedeckung bei ca. 24° (Löwel). Rektanguläre Tafeln, nach Rammelsberg (Neueste Forschungen 75) und Marignac (A. Min. [5] 12. 55) rhombisch. Isomorph mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , gibt mit diesem Salz Mischlingskrystalle, welche theils rhombisch, theils monoklin kryst. (Traube, Z. Kryst. 22. 143; Ch. C. 1893. [2] 994). Wird an der Luft bald trübe. Auch Marignac's Kryst. aus einer  $\text{NaNO}_3$ - oder  $\text{NaCl}$ -haltigen Lsg. gehören

hierher. SG. 1,51; an trockener Luft verwitternd. Bei 30° oder neben Vitriolöl bleibt  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Diese Modifikation kryst. unter Wärmeentwicklung (die T. einer 20,5° warmen Lsg. steigt auf 22,5° (Löwel, A. ch. [3] 33. 353; J. 1851. 333).

**$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .** Das gewöhnliche Hydrat, das an freier Luft kryst. (unter bedeutender Wärmeentwicklung); die fabrikmässig dargestellte Krystallsoda. Wasserhelle, durchsichtige Kryst. des monoklinen Systems von flach-säulenförmigem Habitus (Brooke, Am. Phil. 22. 287; Haidinger, P. A. 5. 369; Sénarmont, A. ch. [3] 41. 336; J. 1854. 156; Rammelsberg, Neueste Forschungen 75; J. 1857. 136). Isomorph mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Traubel. c.). SG. 1,423 (Haidinger); 1,4402 bei 16° (Stolba); 1,45 (Joule und Playfair); 1,456 bei 19° (Favre und Valson); 1,463 (Buignet); 1,475 (Schiff). S. 32,5° (Mulder); 34° (Löwel); 34,5° (Debray); scheidet beim Schmelzen  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aus; die Flüss. enthält mehr als 10  $\text{H}_2\text{O}$  (Schindler). Die Tension des Wasserdampfes bleibt während des Schmelzens unverändert (Debray, C. r. 66. 194). Verwittert bei 12,5° zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , bei 38° zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Schindler). Siehe auch Watson, Phil. Mag. J. 12. 130. Im Vakuum, neben Vitriolöl, Kalk und  $\text{CaCl}_2$  verliert das Hydrat 9  $\text{H}_2\text{O}$ . Löslichkeit bei:

0	10	15	20	25	30	38	104°
21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63

Maximum der Löslichkeit wahrscheinlich beim S. dieses Hydrats (34° Löwel). Sied. der ges. Lsg. 104,5° (Griffith), 105° (Mulder), 106° (Kremers), 104,6° (enthaltend 48,5 Thle.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ , Legrand, A. ch. 53. 423; P. A. 37. 379). SG. der Lsgn. bei 15°:

Prozentgehalt	1	2	3	4	5	6	7
SG.	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,023	1,027
Prozentgehalt	8	9	10	11	12	13	14
SG.	1,031	1,035	1,039	1,043	1,047	1,050	1,054
Prozentgehalt	15	16	17	18	19	20	21
SG.	1,058	1,062	1,066	1,070	1,074	1,078	1,082
Prozentgehalt	22	23	24	25	26	27	28
SG.	1,090	1,094	1,099	1,103	1,106	1,110	1,114
Prozentgehalt	29	30	31	32	33	34	35
SG.	1,119	1,123	1,126	1,130	1,135	1,139	1,143
Prozentgehalt	36	37	38	39	40	41	42
SG.	1,147	1,150	1,153	1,156	1,159	1,162	1,165

(Gerlach, Fr. 8. 279). Siehe auch Tännermann (N. Tr. 18. 2, 23), Gmelin-Kraut (5. Aufl. II. 152), Schiff (A. 108. 326; J. 1858. 37).

Ueber Ausdehnung der Lsgn. siehe Gerlach (J. 1859. 48); Beziehungen zwischen Dichte, Konzentration und Ausdehnung siehe Bremer (Recueil. d. trav. chim. d. Pays-Bas 7. 268; Ch. C. 1889. 1. 246).  $\text{NH}_3$  fällt die Lsg. (Margueritte, C. r. 43. 50; J. 1856. 113). Ueber das Verhalten gemischter Lsgn., enthaltend  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$ , siehe Kolb (A. ch. [4] 10. 120),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaCl}$  (ebenda 123).

**$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus der ges. Lsg. bei -20° und verwandelt sich im Vakuum in  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Jacquelin).

Hammer (A. W. 85. [2] 1004) konnte aus der im luftverd. Raum verdunsteten Lsg. zwischen 15 und 95°  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  sicher erhalten, oberhalb 34° entsteht nur  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , unterhalb derselben das andere Hydrat.



Gefrierpunktserniedrigung für 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$   $0,38^\circ$ , Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 40,3 (Raoult, C. r. 98. 510). Der Gefrierpunkt sinkt nicht proportional der gelösten Menge Salz (ist C die T. unter  $0^\circ$ , M die Konzentration, so beträgt  $\frac{C}{M}$  für M = 1 bis 3  $0,4^\circ$ , für M = 8  $0,35^\circ$ , also wird  $\frac{C}{M}$  mit zunehmender Konzentration der Lsg. kleiner) (de Coppet, A. ch. [4] 23. 366; 24. 545; Despretz, P. A. 41. 492; Berzelius, J. 18. 43; Rüdorff, P. A. 122. 342; 145. 601).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,377$ , Mol.-Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 40,0 (Doumer, C. r. 110. 41). Spez. Wärme von Lsgn. enthaltend 2 Aeq.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	
Mol.-Wärme	0,9037	0,9409	0,9675	} zwischen 21 und $26^\circ$
Spez. Wärme	909	1793	3585	
Mol.-Wärme	0,9072	0,9435	0,9695	} zwischen 21 und $52^\circ$
Spez. Wärme	913	1798	3593	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 291).

Wärmetönung bei der Bildung des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes aus den Elementen = +272640 cal., aus  $\text{Na}_2, \text{O}_2, \text{CO}$  = +243640 cal., aus  $\text{Na}_2\text{O}, \text{CO}_2$  = +75920 cal., des Hydrates  $\text{Na}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  aus 2 NaOH,  $\text{CO}_2$  = +43690 cal., des Hydrates  $\text{Na}_2\text{CO} + 10\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2, \text{O}, \text{CO}, 10\text{H}_2\text{O}$  = +265440 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 233).

Neutralisationswärme von NaOH (gel.) und  $\text{CO}_2$  (gel.) in verschiedenen Verhältnissen:

2 NaOH (gel.) + $\frac{1}{2} \text{CO}_2$ (gel.)	= +10300 cal.
" " 1 " "	= +20180 "
" " 2 " "	= +22030 "
NaOH (gel.) + $\text{C}_2\text{O}$	= +11020 "
2 " " "	= +20180 "
4 " " "	= +20590 "

Lösungswärme von  $\text{Na}_2\text{CO}$  = +5640 cal., von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  = +2250 cal.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  = +20 cal.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  = -16160 cal. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. wird durch die Gleichung ausgedrückt:  $S = +2810 + 22(t-15)$  cal. (Berthelot und Ilosvay, A. ch. [5] 29. 306). Die Verdünnungswärme ist negativ und erreicht Werthe bis -1600 cal. (J. Thomsen l. c. III. 106). Das erste Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  wird von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Entwicklung von 3380 cal. aufgenommen; das zweite macht 2230 cal., das dritte und vierte machen je 2110 cal. frei (J. Thomsen, B. 11. 2042). Bei der Elektrolyse von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden 50630 cal. gebunden (Favre und Roche, B. 7. 950).

Verliert schon in mässiger Glühhitze etwas  $\text{CO}_2$  (Jacquelain, A. ch. [3] 32. 205), bei  $400^\circ$  sind 0,03 bis 0,05 %  $\text{CO}_2$  entwichen, beim Schmelzen beträgt der Gewichtsverlust 0,71 bis 0,86 % (Kissling, Z. angew. Chem. 1890. 262; Ch. C. 1890. 1. 989); bei Gelbglut 1,34 bis 1,35 % (Scheerer, A. 116. 134; J. 1860. 116; Hefelmann, Z. angew. Chem. 1889. 374; Ch. C. 1889. 2. 284). Beim Erhitzen in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre steigt der Verlust an  $\text{CO}_2$  nicht über 1,75 %, in

CO<sub>2</sub>-freier Luft steigt der Verlust proportional der Zeit des Glühens (Mallard, A. ch. [4] 28. 86). Wasserdampf treibt aus schmelzendem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> aus unter Bildung von NaOH (Jacquelin; Gay-Lussac und Thénard). Die Zerlegung durch Kohle siehe bei Darstellung des Metalls, auch Stromeyer (A. 107. 366). S wirkt bei 275° ein, wobei Na<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstehen (Fordos und Gélis, A. ch. [3] 18. 86); beim Schmelzen bilden sich Natriumtrithionat und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ueber andere Reaktionen (mit P, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS etc.) siehe Gmelin-Kraut II. 1. 146. Geschmolzenes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird durch den galvanischen Strom zersetzt, an der Anode entwickelt sich CO<sub>2</sub>, in der Lsg. befindet sich NaOH und etwas Kohle wird abgeschieden (Burkhard, Jen. Zeitschr. 5. 393; J. 1870. 157), nach Favre und Roche (B. 7. 950) wird Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zuerst in CNaO<sub>3</sub> (am positiven Pol) und Na (am negativen Pol) zerlegt. 2CNaO<sub>3</sub> zerfallen wahrscheinlich in 2CO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>O + O; 2CO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O vereinigen sich mit H<sub>2</sub>O zu NaHCO<sub>3</sub>, das seinerseits durch den Strom in Na, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und O zerfällt.

**Natriumsulfatkarbonat** 4Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + ½ NaCl findet sich in Nordamerika als Hanksit (Hidden, Am. Journ. of sc. [3] 30. 133; Ch. C. 1885. 907).

**Kaliumnatriumkarbonat** KNaCO<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Aus der beide Salze enthaltenden Lsg. scheiden sich beim Eindampfen grosse, luftbeständige Kryst. dieses Doppelsalzes ab (im Vakuum entsteht nur Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, Marignac). Auch aus natronhaltigen Pottasche-Lsgn. (namentlich aus Rübenmelassen) kryst. es zuweilen (Margueritte, J. Ph. [3] 7. 344; A. 56. 220; v. Fehling, A. 130. 247; J. 1864. 582; Stolba, J. pr. 94. 406; 99. 46; J. 1865. 166; 1866. 156). Monoklin (Marignac, A. Min. [5] 12. 57; Zepharovich, A. W. 52 [1] 237); der Habitus ist je nach dem Mengenverhältniss von K und Na verschieden. SG. bei 14° 1,61 bis 1,63 (Stolba). An trockener Luft verwitternd; bei 100° verliert es fast alles H<sub>2</sub>O. Aus der Lsg. kryst. ein Na-reicheres Salz. Bei 12,5° in 0,75, bei 15° in 0,54 Thln. H<sub>2</sub>O lösl., SG. der ges. Lsg. bei 15° 1,366 (Stolba l. c.). Optische Refraktion der verd. Lsg:  $\mu = 0,324$ , Mol.-Refraktion  $\mu.M = 39,6$  (Doumer, C. r. 110. 140).

Eine Krystallisation, in der die Mischungsverhältnisse von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> der Formel entsprechen: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O, erhielt Margueritte; aus einer Lsg., die ausser Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> noch KJ, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, sowie NaCl enthält, kryst. bei 12 bis 15° durchscheinende monokline Prismen von Na<sub>3</sub>K(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O (sehr annähernd), die bei 40° schmelzen; beim Umkryst. bildet sich das vorher genannte Doppelsalz von Margueritte: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O. Na<sub>3</sub>K(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O wird auch als isomorphe Mischung angesehen (Hugounenq und Morel, C. r. 106. 1158; B. 21. 344c). Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1770 cal. und 1980 cal., von 2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zuerst 2410 cal., später noch 1200 cal. (Berthelot und Ilosvay, C. r. 94. 1551; Ch. C. 1882. 511).

**Natriumsesquikarbonat**, Zweidrittelgesättigtes oder andert-halbfachsaures Salz Na<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. In der Natur als Trona und Urao vorkommend (siehe bei Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Bildung und Dar-



stellung. Die wässrige Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  wird eingedampft und abgekühlt oder im Vakuum neben Vitriolöl verdunstet (H. Rose, Döbereiner, Gilb. 72. 215). Aus  $\text{NaHCO}_3$  beim schnellen Eindampfen der Lsg., beim Erhitzen des kryst. Salzes nicht über  $200^\circ$ , beim Zusammenschmelzen von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 2 Mol.  $\text{NaHCO}_3$  (die erhaltene Masse wird an feuchter Luft allmählich völlig krystallisch, Hermann, J. pr. 26. 312, siehe auch Winkler, Repert. 48. 215). Nach Watts und Richards (B. 21. 553c; Ch. C. 1888. 57) lässt man eine Lsg., die auf 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4 Thle.  $\text{CO}_2$  enthält, bei  $35^\circ$  kryst. Wird einer Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  durch Erwärmen oder Zusatz von  $\text{NaOH}$   $\text{CO}_2$  entzogen, so kryst. ebenfalls bei  $35^\circ$  dieses Salz. Schöne Kryst. bilden sich in der Lsg. calcinirter Ammoniaksoda, welche immer noch etwas saures Salz enthält (Cl. Winkler, Z. angew. Chem. 1893. 445; Reinitzer, Z. angew. Chem. 1893. [2] 573; Ch. C. 1893. [2] 953). Mondésir erhielt Kryst. von  $3\text{Na}_2\text{O}, 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  aus einer siedend ges. Lsg. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (C. r. 104. 1505; B. 20. 455c).

Monokline Säulen vom SG. 2,112 (Haidinger, P. A. 5. 367). Das künstliche wie das natürliche Salz sind luftbeständig (Rivero, A. ch. 29. 110). Löslichkeit nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 468) bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
12,63	15,50	18,30	21,15	23,95	26,78	29,68	32,55	35,8	38,63	41,59

Bei höherer T. verliert die Lsg. wahrscheinlich  $\text{CO}_2$ . Die Lsg. im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet, hinterlässt ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  (H. Rose, P. A. 34. 160). Die Zusammensetzung weicht bei vielen natürlichen und künstlich dargestellten Kryst. von der eben angegebenen ziemlich bedeutend ab, so dass auch andere Zusammensetzungsformeln: z. B.  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Laurent, A. ch. [3] 36. 348; J. 1852. 360),  $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Popp, A. 155. 348; J. 1870. 302) aufgestellt werden konnten; siehe Gmelin-Kraut II. 1. 153.

### Natriumbikarbonat.

Halbgesättigtes oder zweifachsaures Salz.

$\text{NaHCO}_3$ ; MG. 83,84; 100 Thle. enthalten 27,42 Na, 1,19 H, 14,28 C, 57,11 O.

Vorkommen. In vielen Mineralwässern gelöst.

Bildung und Darstellung.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. absorbiert  $\text{CO}_2$  unter Bildung von  $\text{NaHCO}_3$ . Ueber die Absorptionsfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für  $\text{CO}_2$  und Regelmässigkeiten bei der Absorption siehe L. Meyer, Suppl. 2. 170; Gmelin-Kraut II. 1. 156. Aus der Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  das Bikarbonat krystallinisch aus. Da  $\text{CO}_2$  unter gewöhnlichen Verhältnissen nur langsam von der Lsg. aufgenommen wird, so lässt man entweder  $\text{CO}_2$  unter Druck eintreten oder setzt verwittertes  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Kreuzburg, Kastn. 16. 223; 17. 253), ein Gemenge von 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  und 3 Thln. entwässerter Soda (Berzelius, P. A. 16. 434), von gleichen

Theilen beider (Mohr, A. 19. 15: 29. 268) einem  $\text{CO}_2$ -Strom aus. Entwässerte Soda, mit 1 Aeq.  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt, absorbiert sehr schnell  $\text{CO}_2$ , wenn sie bereits eine geringe Menge Bikarbonat enthält (Mondésir, C. r. 104. 1102; Ch. C. 1887. 562; B. 20. 312c). Wirken Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure etc.) auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. ein, so entsteht als Zwischenprodukt  $\text{NaHCO}_3$ , das nach rechtzeitiger Unterbrechung der Zersetzung auskryst. Ueber Darstellungsweisen auf Grund dieser Reaktion siehe Planiava, Kastn. Arch. 9. 332; Schindler, Mag. Pharm. 33. 26; Gmelin-Kraut II. 1. 154. Ammoniumkarbonat (das käufliche) gibt an festes  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$   $\text{CO}_2$  ab, wenn beide Verbindungen zusammengerieben und dann mässig (auf dem Wasserbade) erh. werden; zugleich entweicht  $\text{NH}_3$  (Schäffer, N. Br. Arch. 2. 137; Gmelin-Kraut II. 1. c.). Auch aus der Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kryst. nach Zusatz von Ammoniumkarbonat Natriumbikarbonat aus (Hoff, Repert. 25. 396; Winkler, Mag. Pharm. 19. 15).

Für die technische Darstellung sind in neuerer Zeit folgende Vorschläge gemacht worden: 1. Statt in fertig gebildete Rohsoda  $\text{CO}_2$  einzuleiten, kann man Rohsodalauge als Ausgangsmaterial verwenden.  $\text{H}_2\text{S}$  treibt aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{CO}_2$  aus und  $\text{NaHCO}_3$  wird als Zwischenprodukt gebildet.  $\text{H}_2\text{S}$  bewirkt zugleich die theilweise Reinigung der Lauge, denn es werden dadurch noch vor  $\text{NaHCO}_3$  Natriumaluminat und -silikat ausgeschieden (Fe bleibt dagegen in Lsg.). Nebenprodukt bei dieser Darstellungsweise ist  $\text{NaSH}$  (Sauerschnig, Ch. Z. 14. 1569; Ch. C. 1890. [2] 988). — 2. In eine alkalische Lsg. von  $\text{NaNO}_3$  wird nach Zusatz einer äquivalenten Menge  $\text{NH}_3$  unter Druck  $\text{CO}_2$  eingeleitet; es fällt  $\text{NaHCO}_3$  aus, während  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Lsg. bleibt (Chance, Ch. C. 1887. 374). Das beim Ammoniak-sodaprozess gewonnene  $\text{NaHCO}_3$  ist nach einmaligem Umkrystallisiren (unter Anwendung von Druck und bei niedriger T., um Zersetzung zu verhüten) genügend rein (Mond und Jarmay, B. 18. 394c).

Ueber die Methoden der Prüfung von  $\text{NaHCO}_3$  siehe Biltz (A. Ph. [2] 140. 183); Hagen (Ph. C. 11. 42; Fr. 9. 531); Gmelin-Kraut (II. 1. 154).

Eigenschaften. Kryst. in monoklinen Tafeln (Schabus, J. 1854. 322). Geschmack alkalisch; Curcuma wird durch  $\text{NaHCO}_3$  nicht verändert; geröthetes Lackmus und Fernambuk gebläut, Veilchensaft grün gefärbt (H. Rose). SG. 2,163 (Buignet), 2,2288 bei  $16^\circ$  (Stolba). Löslichkeit bei:

0	10	20	30	40	50	60	70°
7,92	8,88	9,84	10,80	11,76	12,72	13,68	14,64

(Poggiale, A. ch. [3] 8. 468).

bei 0	5,6	8,2	14,8	20,5	24,8	30,2	34,7	40,6	44,8	51,4	57,2	60,0°
6,88	7,54	7,89	8,83	9,68	10,33	11,15	11,85	12,84	13,57	14,79	15,90	16,44

(Dibbits, J. pr. 118. 417).

SG. der bei  $16^\circ$  ges. Lsg. 1,0690 (Stolba, J. pr. 97. 503), bei  $11,25^\circ$  (enthaltend 8,27 Thle.  $\text{NaHCO}_3$  auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ ) 1,0613 (Anthon, D. 161. 216; Ch. C. 1861. 629). In der ges. Lsg. von  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (oder dem Gemisch beider) kaum lösl. (Balmain, B. 5. 121). Ueber Löslichkeit von  $\text{NaHCO}_3$  im Gemenge mit  $\text{KHCO}_3$  siehe Anthon l. c.



Die Krystalle verlieren an feuchter Luft  $\text{CO}_2$ , in trockenem Zustande erst bei  $30^\circ$ , bei 100 bis  $110^\circ$  ist die Zersetzung vollständig. Die Lsg. zersetzt sich um so schneller, je höher die T.; im luftverdünnten Raum entweichen bei  $26^\circ$  vier Fünftel der  $\text{CO}_2$ . Bei anhaltendem Kochen der Lsg. bleibt nur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (H. Rose, P. A. 34. 158; Gautier, C. r. 83. 275; B. 9. 1434). Ein Zusatz von Zucker, Gummi und ähnlichem verhindert die Zersetzung selbst bei höherer T. (Urbain, B. 9. 1450; vergl.  $\text{KHCO}_3$ ). Spannung der  $\text{CO}_2$  in der Lsg. bei der Sättigungs-T.  $15^\circ$  120 mm, bei  $30^\circ$  212 mm, bei  $40^\circ$  356 mm (Dibbits l. c.).

Bei der Zerlegung von  $\text{NaHCO}_3$  durch Elektrolyse (in Na,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und O) werden 53835 cal. gebunden (Favre und Roche, B. 7. 950).

**Natriumsulfokarbonat**  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ . Bildungsweisen und Darstellung wie bei  $\text{K}_2\text{CS}_3$  (siehe auch Husemann, A. 123. 67; Vincent, A. ch. [5] 22. 550). Nach Taylor (Ch. N. 45. 125; Ch. C. 1882. 614; B. 15. 1186) verbindet sich Na-Amalgam unter  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CS}_2$ , wobei sich letzteres gelb färbt und  $\text{CO}_2$  und H entweichen (Gegenwart von Pt beschleunigt die Reaktion). In den Eigenschaften und chemischen Reaktionen stimmt es mit  $\text{K}_2\text{CS}_3$  überein (Berzelius).

**Natriumkohlensesquisulfid**  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{S}_3$ . Ueber die Bildung siehe Gmelin-Kraut I. 2. 218. Auch aus der Barytverbindung durch Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten. Braunrothe, hygroskopische Masse, die sich an der Luft allmählich zersetzt (Löw, Z. [2] 2. 174; J. 1866. 119).  $\text{Na}_2\text{S}_2$  verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit  $\text{CS}_2$  zu einer in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. sehr lösl. Verbindung, die an  $\text{CS}_2$  keinen S abgibt. Auch  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  nimmt 1 At. S auf. Das Vereinigungsprodukt wird in beiden Fällen die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  besitzen. Aus  $\text{Na}_2\text{S}_3$  und den höheren Sulfiden entsteht die gleiche Verbindung unter S-Abscheidung (Gélis, B. 8. 1351).

**Natriumcyanid**, Cyannatrium  $\text{NaCN}$ . Bildungs- und Darstellungsweisen stimmen im allgemeinen überein mit den für KCN angegebenen; empfehlenswert ist, HCN in eine wässerige oder alkoholische Lsg. von NaOH einzuleiten. Auf diesem Wege wird das Salz wasserfrei erhalten; es stellt dann ein weisses, krystallisches Pulver dar. Beim Kochen mit 75%igem Alk. scheidet sich ein Hydrat  $\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O}$  in Tafeln ab, das im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verliert. Beim Verdunsten dieser oder einer noch Alk.-reicheren Lsg. über Kalk kryst. ein Hydrat  $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$  in gelblichen Kryst. (Joannis, A. ch. [5] 26. 484). Bildungswärme (aus Na und CN) + Lösungswärme = +60100 cal. (Berthelot, C. r. 91. 79; Ch. C. 1880. 582), Bildungswärme aus Na + CN (Gas) + 60400 cal., aus Na + C + N = +23100 cal. (Joannis l. c.) Neutralisationswärme von HCN (gelöst) und NaOH (gelöst) + 2900 cal. (Berthelot l. c.). Lösungswärme von NaCN bei  $9^\circ$  - 500 cal., von  $\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O}$  - 4410 cal., von  $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$  - 1010 cal. Wärmetönung bei der Vereinigung von NaCN (fest) mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (flüss.) + 3910 cal., mit  $\text{H}_2\text{O}$  (flüss.) + 510 cal. (Joannis l. c.).

**Natriumthiocyanat**, Rhodannatrium  $\text{NaSCN}$  ist in der Rohsodalauge enthalten (Nietzky, A. Ph. [3] 9. 41). Wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Thl. gelbem Blutlaugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Neutralisationswärme von  $\text{HSCN}$  (gelöst) +  $\text{NaOH}$  (gelöst) = +14120 cal.; Bildungswärme  $\text{Na} + \text{CN}$  (Gas) +  $\text{S} = \text{NaCNS}$  (gelöst) = +77100 cal. (Joannis, A. ch. [5] 26, 540).

## Natrium und Silicium.

Eine Verbindung von Si mit Na ist noch nicht bekannt.

**Natriumsilikate.**  $\text{SiO}_2$  treibt in Glühhitze aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wie aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )  $\text{CO}_2$  aus, auch zersetzt es  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beim Schmelzen (Ordway, Am. [2] 32, 157).  $\text{NaOH}$  vereinigt sich mit Kieselsäurehydrat beim Schmelzen und als Natronlauge in der Siedehitze. Die Menge der aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entwickelten  $\text{CO}_2$  ist wie bei  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abhängig von der Schmelz-T., der Zeitdauer und der Menge des angewandten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nach Scheerer (A. 116, 129; J. 1860, 142) werden frei beim Erhitzen von

$\frac{2}{3}$ alle	1 0,987	2 1,10	4 1,35	6 1,50	Mol. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ mit 1 Mol. $\text{SiO}_2$ bei Rothglut Mol. $\text{CO}_2$	
$\frac{2}{3}$ alle	1 alle	2 1,38	4 1,68	6 1,78	10 1,86	33,3 Mol. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ mit 1 Mol. $\text{SiO}_2$ bei Gelbglut Mol. $\text{CO}_2$

(unter Berücksichtigung der  $\text{CO}_2$ , welche  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beim Erhitzen für sich verliert).

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  zeigt beim Schmelzen ein anderes chemisches Verhalten als  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Das natronreichste Silikat, welches auf diesem Wege erhalten werden kann, ist  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$ , während unter den genau gleichen Bedingungen (Anwendung derselben Mengenverhältnisse bei gleicher T.) aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$  das K-ärmere Silikat  $4\text{K}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$  gebildet wird. Das genannte Natriumsilikat entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei höherer T., mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei niedrigerer T. (sobald das Gemenge zusammensintert).  $\text{SiO}_2$ -reichere Natriumsilikate, die mit wachsendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt immer strengflüssiger werden, erhält man, wenn  $\text{SiO}_2$  im Ueberschuss vorhanden ist.

Mallard zeigte (A. ch. [4] 28, 86; J. 1872, 230), dass die Menge der beim Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{SiO}_2$  entweichenden  $\text{CO}_2$  auch von der absoluten Menge der angewandten Substanz abhängig ist.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte sind glasig, meist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Es gehört hierher das sogen. Natronwasserglas, mit etwa 24 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 76 Thle.  $\text{SiO}_2$ , das z. B. aus 100 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 157,5 Sand (zuweilen auch mit 2 Thln. Natriumarseniat zur Beseitigung des S aus der Schmelze) oder Gemengen, die nach anderen Verhältnissen zusammengesetzt sind, dargestellt wird. Fuchs, Buchner (D. 143, 45) u. A. mengen auch Kohle bei (siehe Gmelin-Kraut II, 1, 786). Die wässrige Lsg. der Schmelze wird zuerst durch eine geringe Menge Alk. von Verunreinigungen befreit und dann das Natriumsilikat durch 2 Vol. Alk. gefällt. Konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss. scheidet aus der Lsg. des käuflichen Natronwasserglases ein Silikat, annähernd  $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{SiO}_2$  ab (Heintz, A. P. [2] 146, 1; J. 1871, 276). Ein Hydrat dieses Silikats,  $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{SiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  bleibt als glasiger



Rückstand, wenn man Natronlauge mit gefällter Kieselsäure kocht und das Filtr. zur Trockne verdampft (Walcker, N. Quart. Journ. of Sc. 3. 371). Die Lsgn. von Natrongläsern enthalten bisweilen einfachere Silikate. Der Niederschlag aus der Lsg. eines Glases von 3 Thln.  $\text{SiO}_2$  (Quarz) und 2 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , welcher durch Zusatz von Alk. entsteht, ist annähernd von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$  (Forchhammer, P. A. 35. 343). Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, aber mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wird auf gleiche Weise aus der Lsg. geglühter amorpher Kieselsäure in kochender Natronlauge gefällt (Scheeren, J. pr. 91. 426; J. 1864. 210). Wird die wässerige Lsg. eines Glases, in dem auf 100 Thle.  $\text{Na}_2\text{O}$  274,1 Thle.  $\text{SiO}_2$  kommen, zur Trockne verdampft, so löst sich der Rückstand nicht mehr vollständig in  $\text{H}_2\text{O}$ , sondern lässt  $\text{SiO}_2$  zurück, während in der Lsg.  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  annähernd im Verhältniss  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2$  enthalten sind (Lielegg, D. 153. 49; J. 1859. 723). Aehnlich verhalten sich Natronwassergläser, in denen auf 1  $\text{Na}_2\text{O}$  etwa 3  $\text{SiO}_2$  kommen (Scheurer-Kestner, J. 1863. 748). Kieselsäurereicheres Glas (z. B. mit 4  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 9  $\text{SiO}_2$ ) ist in  $\text{H}_2\text{O}$  noch lösl., bei bedeutenderem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt aber fällt Kieselsäure aus der Lsg. beim Kochen aus (Ordway, Am. [2] 35. 193; J. 1863. 748). Die Lsg. eines solchen  $\text{SiO}_2$ -reichen Glases vereinigt sich nur mit so viel Natronlauge, dass in der Lsg. das Silikat  $2\text{Na}_2\text{O}, 5\text{SiO}_2$  besteht (Ebell, D. 228. 165; Selzcew, B. 15. 1191). Eine Lsg. von gefällter Kieselsäure in kochender Natronlauge gab beim Erkalten einen Niederschlag von  $\text{Na}_2\text{O}, 36\text{SiO}_2$  (Forchhammer, P. A. 35. 343).

Kryst. ist bisher nur das Natriummetasilikat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in mehreren Hydraten erhalten worden: 1. Man erhitzt die Lsg.  $\text{SiO}_2$ -reicher Natronsilikate mit so viel Natronlauge, dass 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist (Ordway, Am. [2] 40. 187; J. 1865. 192). — 2. Man löst Kieselsäure in so viel Natronlauge, dass das Verhältniss von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  ebenfalls = 1:1 ist und konz. bei Luftabschluss (Fritzsche, P. A. 43. 135; v. Ammon, Silikate der Alkalien und Erden 1862. 12). — 3. Der Niederschlag eines Silikats mit 1  $\text{Na}_2\text{O}$  und 2,25  $\text{SiO}_2$  (aus der Lsg. mit Alk. gefällt) wird von Natronlauge (vom SG. 1,32) gelöst (Ordway, Am. [2] 40. 186; J. 1866. 193; Yorke, Phil. Trans. 1857. 533). Petersen erhielt aus dem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Bodensatz von roher Natronlauge durch Auflösen in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  die Lsg. des Metasilikats. Siehe auch Hermann, J. pr. 12. 294.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Lsgn. scheiden folgende Hydrate ab:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  kryst. monoklin; schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser; der Glührückstand ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Säulen des triklinen Systems (Fritzsche).

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle, die neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren. S.  $45^\circ$  (v. Ammon). Die geschmolzene Masse zieht  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  aus der Luft an (v. Ammon, Ordway, Hermann).

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Rhombisch, neben Vitriol verwitternd. Schmilzt bei  $40^\circ$  und zieht  $\text{CO}_2$  an (Fritzsche). Das Hydrat

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  beobachtete Yorke (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 784).

Das auch technisch verwandte Kalinatronwasserglas wird durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  dargestellt (Bloxam, Soc. 12. 177; J. 1859. 151; Regnault (J. Chim. Pharm. [4] 39. 273; Ch. C. 1875. 12; siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 790).

Bei Vermischen mit K-Salzen, wie  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  mit oder ohne Alkalizusatz geben Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2$  Niederschläge, deren Zusammensetzung von dem Mengenverhältniss des K-Salzes zu dem Silikat abhängt. Ebenso verhält sich das entsprechende Kaliumsilikat gegen Na-Salze (Lemberg, Geol. Zeitschr. 22. 356; 28. 519; Gmelin-Kraut II. 1. 790). Die Aenderung des molekularen elektrischen Leitungsvermögens von Lsgn. der Na-Silikate mit der Konzentration macht es wahrscheinlich, dass beim Verdünnen derselben eine hydrolytische Dissociation in  $\text{NaOH}$  und Polysilikate stattfindet. Sehr rasch wächst das Leitungsvermögen beim Verdünnen der Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , ebenso der Lsgn. der Polysilikate  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{SiO}_2$ . Beim Zufügen einer Lsg. von Kieselsäure zu Natronlauge wird das Leitungsvermögen stark vermindert, bis es von dem Verhältniss  $2\text{SiO}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{O}$  an konstant bleibt. Das Leitungsvermögen einer Flüss., die man durch Zufügen der Lsg. eines Polysilikates zu einer Lsg. von  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  erhält, vermindert sich allmählich und wird endlich konstant (Kohlrausch, P. A. [2] 47. 756; Ch. C. 1893. [1] 74). Neutralisationswärme:

$\text{NaOH (gel.)} + \frac{1}{4} \text{SiO}_2 \text{ (gel.)}$	$= +1350 \text{ cal.}$
" $+ \frac{1}{2} \text{SiO}_2$ "	$= +2610 \text{ "}$
" $+ \frac{3}{4} \text{SiO}_2$ "	$= +3550 \text{ "}$
" $+ 1 \text{SiO}_2$ "	$= +4320 \text{ "}$
" $+ \frac{3}{2} \text{SiO}_2$ "	$= +5330 \text{ "}$
" $+ 2 \text{SiO}_2$ "	$= +6480 \text{ "}$
" $+ 3 \text{SiO}_2$ "	$= +7960 \text{ "}$

Bei der Neutralisation von Lsgn. mit geringem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (bis  $1,5\text{SiO}_2$  auf  $1\text{NaOH}$ ) erfolgt nachträglich noch eine geringe Wärmeentwicklung, dagegen bei Neutralisation der  $\text{SiO}_2$ -reicheren nach der Wärmeentwicklung eine Wärmeabsorption. J. Thomsen zufolge beruht diese Erscheinung auf der Bildung von Isomeren der Kieselsäure. Ein bestimmter Neutralisationspunkt wird nicht erreicht, die Wärmeentwicklung ist vielmehr eine (hypothetische) Funktion der  $\text{SiO}_2$ -Menge.

Anwendung. Natronwasserglas dient als Ersatzmittel des Kaliumwasserglases; insbesondere als Zusatz zu Seifen, in der Glasfabrikation, der Papierfabrikation, Zeugdruckerei etc. Ist auch zur Reinigung von Wasser benutzt worden, da es die Ca- und Mg-Salze als flockige Niederschläge zur Abscheidung bringt (Geisenheimer, C. r. 118. 192; Ch. C. 1894. [1] 456).

**Natriumsiliciumfluorid**, Kieselfluornatrium  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Beim Vermischen der Säure mit Natronsalzen fällt  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  als voluminöser Niederschlag aus, der zu einem weissen Mehl eintrocknet (Schulz, Berzelius, Stolba, Fr. 11. 199; J. 1872. 905). Krystalle bilden sich beim Abdampfen der wässerigen Lsg. (Berzelius); sie gehören dem hexagonalen System an (Marignac, A. Min. [5] 12. 20). SG. 2,7547



bei 17,5° (Stolba). Löst sich in H<sub>2</sub>O viel leichter als das K-Salz, in 153,3 Thln. H<sub>2</sub>O von 17,5°, in 40,6 Thln. bei Siedehitze und wird aus der Lsg. durch Alk. vollständig gefällt (H. Rose). Beim Erhitzen und Glühen verhält es sich ähnlich wie das K-Salz, nur verflüchtigt sich der zuerst entweichende Theil SiF<sub>4</sub> leichter als bei K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, der übrige aber erst in starker Hitze (Berzelius). Ammoniumkarbonat befördert die Verflüchtigung. Mit SiO<sub>2</sub> schmilzt es zusammen und entwickelt dann auch in starker Glühhitze kein SiF<sub>4</sub> (Berzelius). Ueber Zersetzungen anderer Art siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 773, 780).

Bildungswärme: SiF<sub>4</sub> (Gas) + 2NaFl (gelöst.) = Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (ungelöst) = +36600 cal.; SiF<sub>4</sub> (Gas) + 2NaFl (fest) = Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (ungelöst) = +35400 cal.

Neutralisationswärme von 2NaOH (gel.) + H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (gel.) = Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (fest) = +31600 cal. (Truchot), = +26600 cal. (Guntz); von 2NaOH (fest) + H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O (fest) = Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O (fest) = +62000 cal. (Truchot, C. r. 98. 1330; Ch. C. 1884. 549).

Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von 2NaFl (fest) und SiF<sub>4</sub> (Gas) zu Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (fest) = +25800 cal. (Guntz, A. ch. [6] 3. 62; C. r. 97. 1588; Ch. C. 1884. 163).

## Natrium und Zinn.

**Zinnnatrium.** Die Metalle vereinigen sich beim Schmelzpunkt des Sn unter Lichtentwicklung zu einer weissen, spröden Legirung, die sich an der Luft oxydirt, mit H<sub>2</sub>O und Säuren H entwickelt (Gay-Lussac und Thénard, Serullas, Gmelin-Kraut III. 1. 146).

Zinnoxidulhydrat Sn(OH)<sub>2</sub> wird von Natronlauge unter Entwicklung von 215 cal. gelöst (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 325).

**Natriumstannat** Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>. Zinnoxidhydrat, mit Natronlauge neutralisirt, liefert zwei Hydrate:

**Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O**, nach der angegebenen Methode als sechsseitige Tafeln zu erhalten. Besser schmelzt man Metazinnsäurehydrat mit NaOH im Silbertiegel und kocht den wässerigen Auszug. Das bei höherer T. schwer lösl. Salz scheidet sich aus und ist durch Umkrystallisiren zu reinigen (Frémy). In der Technik stellt man es durch Schmelzen von Sn mit Soda und NaNO<sub>3</sub> oder durch Kochen von Sn mit Natronlauge und Bleiglätte dar, wobei metallisches Pb ausgeschieden wird (Brown, Chem. Gaz. 1847. 60; J. 1847/48. 437, 1056); Häffely (Chem. Gaz. 1855. 59; J. 1855. 902), oder auch mit Natron und NaNO<sub>3</sub> (Schunck, Chem. Gaz. 1849. 327; J. 1849. 637); Bolley (D. 145. 313; J. 1857. 650); Ordway (Am. [2] 40. 173; J. 1865. 239). Leichter in kaltem als in heissem H<sub>2</sub>O lösl.; nach Marignac in 2 Thln. H<sub>2</sub>O von 20°, in der gleichen Menge heissen H<sub>2</sub>O. 100 Thle. H<sub>2</sub>O von 0° lösen 67,4, von 20° 61,3 Thle. Natriumstannat; SG. beider Lsgn.: 1,472 und 1,438 bei 15,5° (Ordway). CO<sub>2</sub> und Alkalikarbonate wirken in gleicher Weise wie auf Kaliumstannat (Ditte, A. [6] 30. 282; Ch. C. 1893. [2] 965).

**Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O** kryst. aus der mässig konz. Lsg. von NaOH-

freiem Natriumstannat. Lange Prismen, deren Lsg. bei  $80^{\circ}$  ein metazinnsaures Salz abscheidet (Scheurer-Kestner, Bl. [2] 8. 389; J. 1867. 271).  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  findet unter dem Namen Präparir- oder Grundirsalz in der Färberei und Zeugdruckerei Verwendung.

Neutralisationswärme von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  und  $4\text{NaOH}$  (gelöst)  $+ 9560$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 220).

**Natriummetastannat**  $\text{Na}_2\text{O}, 9\text{SnO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  wird aus der klaren Lsg. von Metazinnsäure in  $\text{HCl}$  durch überschüssiges Natron gefällt. Nach dem Auswaschen mit schwachem Alk. farblos, durchscheinend, gummiartig, in Natronlauge und Alk. unlösl. (Barfoed, J. 1867. 27).

**$\text{Na}_2\text{O}, 5\text{SnO}_2$ .** Mit etwa  $4\text{H}_2\text{O}$  verbunden von Frémy (A. ch. [3] 23. 399; J. 1847/48. 439) aus Metazinnsäurehydrat und kalter Natronlauge als sehr schwer lösl., krystallisch-körniges Salz erhalten, das bei  $60^{\circ}$  oder beim Kochen der Lsg. in Metazinnsäure und Natron zerfällt. Aus der Lsg. scheidet sich nach Häffely  $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{SnO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  als Krystallpulver ab.

**Natriumstannokarbonat** ist vielleicht in dem Niederschlage enthalten, welcher durch Füllen von  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht (Leykauf, J. pr. 21. 317).

**Natriumsulfostannate.  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ .** Sn wirkt auf  $\text{Na}_2\text{S}_5$  sehr heftig ein; das Produkt gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine Ausscheidung von S und  $\text{SnS}$ , während aus der dunklen Lsg. gelbe reguläre Octaëder von  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisiren (Kühn, A. 84. 110; J. 1852. 390). Höring (Z. Pharm. 1851. 120; J. 1851. 355) erhielt Krystalle von gleicher Form, aber mit  $7\text{H}_2\text{O}$  aus der Schmelze von  $\text{SnS}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , S und C, Extrahiren mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Abdampfen der blaugrünen Lsg.  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird wie die entsprechende K-Verbindung erhalten und stimmt mit dieser in den Eigenschaften überein (Ditte, C. r. 95. 641).

**$\text{Na}_2\text{SnS}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$**  entsteht beim Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit  $\text{SnS}$  und S als schwarze, krystallische Masse. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist dunkel gefärbt und scheidet fast farblose, monokline Krystalle von der oben genannten Zusammensetzung ab, welche im Krystallwasser schmelzen. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  wird durch Alk. gefällt (Kühn, l. c.).

**Doppelverbindungen mit  $\text{SnCl}_2$ .** Ein Doppelsalz von  $\text{NaJ}$  und  $\text{SnCl}_2$  erhielt Boullay in gelben, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlichen Krystallen.

**$\text{NaCl}, 3\text{SnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$**  (annähernd), mikroskopische Würfel, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

**Doppelverbindungen von  $\text{SnCl}_4, \text{SnBr}_4, \text{SnFl}_4$ .** Aus den Lsgn. der Komponenten zu erhalten:

**Natriumzinnchlorid  $2\text{NaCl}, \text{SnCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Auch aus der Lsg. von Sn (1 Thl.) in Salpetersäure und 1 Thl.  $\text{NaCl}$ , beim Schmelzen von Metazinnoxydhydrat (1 Mol.) mit 2 Mol.  $\text{NaOH}$  und Lösen in  $\text{HCl}$  entstehend. Zerfliessliche Würfel, die beim Glühen  $\text{NaCl}$  hinterlassen (Wittstein, Repert. 64. 7). Nach Bolley (A. 39. 100) rhombische Blättchen, die bei  $100^{\circ}$  12 bis  $13\%$   $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Lévy beschreibt Prismen, ebenfalls  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltend, von der gleichen Zusammensetzung. Topsoë erhielt nur aus der Lsg. von Sn in Salpetersalzsäure und



NaCl Würfeloctaëder, in denen sich kein  $H_2O$ , aber viel  $NH_3$  vorfind (ein Theil des Na durch das isomorphe  $NH_4$  vertreten) (Gmelin-Kraut III. 1. 149).

**Natriumchloridzinnoxydulnatron.** Darstellung wie bei der entsprechenden K-Verbindung. Feine Nadeln (Berzelius).

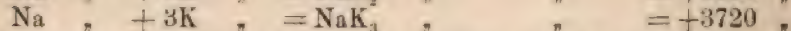
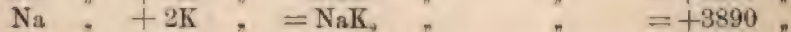
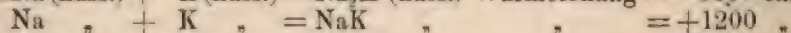
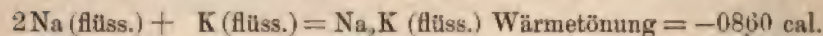
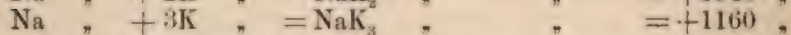
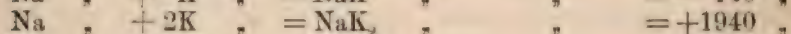
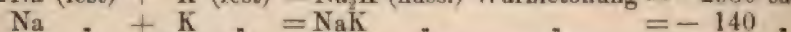
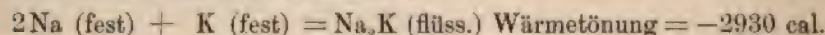
**Natriumzinnbromid**  $2NaBr, SnBr_4 + 6H_2O$ , gelbe Krystalle, welche durch viel  $H_2O$  unter Abscheidung von Zinnsäure zerlegt werden (Letteur, C. r. 113. 540).

**Natriumzinnfluorid**  $2NaF, SnF_4$ . Krystallische Krusten, in 18 bis 19 Thln.  $H_2O$  von  $20^\circ$  lösl. (Marignac, A. Min. [5] 12. 52; J. 1857. 222).

## Natriumlegirungen.

**Natriumkalium.** Die Metalle vereinigen sich leicht zu Legirungen. Diejenigen mit einem Ueberschuss von K sind im Allgemeinen flüssig, die mit viel Na spröde und fest (die Legirung von 10 Thln. K und 1 Thl. Na ist noch bei  $0^\circ$  flüssig) (Gay-Lussac und Thénard). Die beim Erhitzen von 4 Thln. K und 2,5 Thln. Na unter Steinöl erhaltene Legirung ist ebenfalls flüssig, quecksilberähnlich und erstarrt bei  $8^\circ$  (Wagner, J. pr. 55. 489; J. 1852. 357; siehe auch Rosenfeld, B. 24. 1658; Ch. C. 1891. [2] 149). Die Legirung, welche beim Zusammenschmelzen der Metalle im Verhältniss der Atomgewichte erhalten wird, ist eine bei gewöhnlicher T. flüssige Masse von Silberfarbe und dem SG. 0,89, S  $4,5^\circ$ . Ausdehnungskoeffizient zwischen  $-10^\circ$  und  $100^\circ$  0,0002861. Die Ausdehnungskurve steigt zwischen  $-10^\circ$  und  $+5^\circ$  sehr stark. Kapillaritätskonstante (berechnet aus der Tropfenhöhe) 17,86 mg (Hagen, Verh. d. phys. Gesellsch. z. Berl. 1882. 13; Ch. C. 1883. 129). Ueber das Verhalten der Legirung gegen trockenen O siehe Johnson (Ch. N. 69. 20; Ch. C. 1894. [1] 315).

Wärmetönung bei der Vereinigung von Na und K in verschiedenen atomistischen Verhältnissen:



(Joannis, A. ch. [6] 12. 358; Ch. C. 1887. 1535; B. 21. 174c). Nach diesen Ergebnissen scheint nur eine Verbindung zwischen K und Na,  $NaK_2$  zu existiren.

Schellbach.

## Lithium.

Li; AG. 7,01; W. 1.

Geschichtliches. Arfvedson entdeckte 1817 das Lithion im Petalit. Davy und später Brande (1820) isolirten das Metall auf elektrolytischem Wege. Bunsen und Matthiessen stellten das Metall in grösseren Mengen dar und untersuchten seine Eigenschaften.

Vorkommen. Li kommt in der Natur weitverbreitet, aber immer nur spärlich vor. Spectralanalytisch lässt es sich in sehr vielen alkalihaltigen Mineralien nachweisen, aber nur in wenigen wird es in bedeutender Menge gefunden, stets ist es von K und Na, oft auch von Spuren Rb und Cs begleitet. Die Li-reichsten Mineralien sind: Triphyllin (Eisen-Manganoxydul-Lithionphosphat) mit 3,4 bis 7,7% Li<sub>2</sub>O; noch bedeutender ist der Li-Gehalt des seltenen Montebrasit (Aluminium-Lithiumphosphat) 9,8%, Amblygonit (Aluminium-Natrium-Lithiumphosphat) 6,7 bis 9,1%; Lithionglimmer (Lepidolith etc.) enthalten 1,3 bis 5,7%, Petalit 2,7 bis 3,7%, Spodumen 3,8 bis 5,6%, Kryophyllit 4,1%. Auch im Psilomelan (Laspéyres, J. pr. [2] 13. 1), in Varietäten des Turmalins (von Utö), in Epidot, Muskovit, Orthoklas, in Skapolithen etc. kommt Li vor (Frenzel, J. pr. [2] 2. 203; Gmelin-Kraut II. 1. 232). In vielen Gesteinen ist es spectroscopisch nachgewiesen, so in Kalksteinen (Bunsen und Kirchhoff), Marmor (Stas), Basalt (Engelbach, A. 105. 126; J. 1865. 109). Auch in Mineralwässern ist Li sehr verbreitet und kommt vor als LiCl (Baden-Baden, Dürkheim, Kissingen), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aachen, Selters), Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ems, Homburg, Wildbad), fehlt überhaupt in NaCl-haltigen Quellen selten und ist nach Marchand (C. r. 31. 495; J. 1850. 269) sogar in allen natürlichen Wässern (auch im Meerwasser) zu finden (siehe auch Gmelin-Kraut l. c.).

Li gelangt in gleicher Weise wie K und Na in die Ackerkrume, wird von vielen Pflanzen aufgenommen und scheint in manchen wesentlicher Bestandtheil zu sein (z. B. Carduus, Cirsium, Salvia, Sambucus, Tabak) (Focke, Abhandlg. des naturw. Ver. z. Bremen 3. 270; Naturforscher 1872. 307; Schulze, Lehrb. 1866. I. 574; Grandeau, A. ch. [3] 67. 216). Li kann in den Pflanzen K nicht ersetzen (Lucanus,



Landwirthsch. Versuchsstat. 7. 363; 8. 148), zuweilen wirkt es selbst schädlich (Nobbe, Schröder und Erdmann, ebend. 13. 321).

**Darstellung der Li-Verbindungen aus den Mineralien.** Die Li-haltigen Mineralien werden nach einer der unten angegebenen Methoden aufgeschlossen und zunächst alle neben den Alkalimetallen vorkommenden anderen Metalle ausgefällt. Die Scheidung des Li von den übrigen Alkalimetallen gründet sich auf die geringe Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (gegenüber der bedeutenden Löslichkeit der anderen Alkalikarbonate). Soll auch etwa vorhandenes Rb oder Cs aus den Li-Mineralien gewonnen werden, so müssen die (schwer lösl.) Platinchloriddoppelsalze dieser Metalle und des K ausgefällt werden, Li und Na bleiben (ebenfalls als Doppelverbindungen) in Lsg. Die Löslichkeit von  $\text{LiCl}$  in starkem Alk. ermöglicht dann die Trennung von  $\text{NaCl}$ .

**Aufschliessung der Li-haltigen Mineralien:** 1. Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird mit dem doppelten Gewicht gelöschten Kalk innig gemengt und stark geglüht. Die Masse, welche jetzt alle  $\text{SiO}_2$  an  $\text{CaO}$  gebunden enthält, wird gepulvert, mit der Hälfte des Gewichts  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermischt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  längere Zeit ausgekocht. In der über dem Niederschlage befindlichen klaren Lsg. sind die Alkalien, Kalk und Thonerde enthalten. Man dampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus (wobei ein Theil des  $\text{CaSO}_4$  ungelöst zurückbleibt) und entfernt aus der Lsg.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Digestion mit  $\text{CaCO}_3$ , aus dem Filtr. wieder Ca durch Ammoniumoxalat. Die Lsg. wird verdampft, der Rückstand geglüht, um die  $\text{NH}_4$ -Salze zu verflüchtigen oder zu zerstören; im Rückstande bleiben nur die Sulfate der Alkalimetalle. Diese führt man mittelst Baryumacetat in die essigsauren Salze über, welche beim Glühen im kupfernen oder silbernen Tiegel in die Karbonate umgewandelt werden.  $\text{BaCO}_3$  bleibt beim Auskochen der Masse ungelöst zurück, die Alkalikarbonate gehen in Lsg. Aus der konz. Lsg. scheidet sich zuerst  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ab, das durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt werden kann (Arfvedson, Lunglmayr. N. J. Ph. 20. 272; Graham-Otto III. 1884. 451). — 2. Das gepulverte Mineral wird mit Gyps (dem halben Gewicht) geglüht, mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt und die Lsg., welche die Sulfate der Alkalien,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{CaSO}_4$  enthält, durch Dekantiren von dem Niederschlage abgetrennt; beim Konzentriren kryst.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Gyps aus. Die Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und Ammoniumoxalat von Mn, Al und Ca befreit und aus dem Filtr.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  durch Ammoniumkarbonat gefällt (v. Hauer, J. pr. 68. 310; J. 1856. 326). — 3. Nach Smith (A. 159. 82) glüht man das Mineral (1 Thl.) mit  $\text{CaCO}_3$  (4 Thle.) und 0,5 Thl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wobei sich die Chloride der Alkalimetalle bilden. Siehe auch Allen (Am. [2] 34. 367; J. pr. 87. 480; J. 1862. 118). Andere Aufschliessungsmethoden: Quesneville (J. Pharm. 16. 194; N. Tr. 22. [1] 257); Setterberg (Berzelius, J. 16. 98); Fuchs (J. pr. 5. 320); Troost. Die aufgeschlossene Masse wird mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  zersetzt (siehe auch Werner, J. pr. 12. 55; Mitscherlich, Lehrb. 2. 85; Gmelin-Kraut II. 1. 234; Laspeyres, J. pr. [2] 13. 1; Peterson, D. 224. 176; Ch. C. 1877. 336). — 4. Nach dem Schmelzen werden die Li-haltigen Silikate durch Säuren leicht zersetzt. Müller (D. 138. 303; J. 1855. 340) zerlegt das geglühte Mineral mit konz.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , scheidet mit Kalkmilch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  ab, durch Kochen der Lsg. noch Gips und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und bringt durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zur Ausfällung. Schrötter (J. pr. 93. 275; A. W. 50. [2] 268; J. 1864. 186) setzt zu dem geschmolzenen und gepulverten Mineral  $\text{HCl}$  vom SG. 1,2, kocht zur Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ , oxydirt  $\text{FeCl}_2$  durch  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und fällt mittelst  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ . Das Filtr. enthält die Alkalichloride; nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Eindampfen fällt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aus. (Für das Laboratorium geeignete Darstellungsmethode.) — 5. Auch Säuren allein zersetzen diese Silikate, so konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Joss, J. pr. 1. 139). Eine in der Technik angewendete Methode beruht auf dieser Zersetzung (Filsinger, A. P. [3] 8. 198; D. 219. 183; 222. 271, 385). Das gepulverte Mineral wird mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  digerirt, darauf stark erh. und der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt. Man setzt dann so viel  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu, als nothwendig ist, um aus dem Aluminiumsulfat Alaun zu bilden, kocht auf, wobei Alaunmehl sich abscheidet, und entfernt den Rest der Thonerde durch Kalkmilch. Die in Lsg. bleibenden Alkalisulfate werden durch  $\text{BaCl}_2$  in die Chloride übergeführt und aus den beim Verdampfen bleibenden Rückständen  $\text{LiCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  durch absoluten Alk. ausgezogen.  $\text{CaCl}_2$  und andere etwa anwesende Metalchloride lassen sich durch Ammoniumoxalat und Schwefelammonium entfernen, so dass in der Lsg. völlig reines  $\text{LiCl}$  bleibt.

Der Li-reiche Triphyllin wird durch Säuren leicht zerlegt. Man löst das gepulverte Mineral in  $\text{HCl}$  unter allmählichem Zusatz von  $\text{HNO}_3$  und verdampft die Lsg. mit etwas  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (um alle Phosphorsäure an Fe zu binden) zur Trockne. Der Rückstand gibt an siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  Alkalichloride,  $\text{MnCl}_2$  und Spuren von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ab. Die Schwermetalle werden durch  $\text{BaS}$  entfernt,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt überschüssiges Ba. Die abfiltr. Flüss. wird mit Oxalsäure zur Trockne verdampft und gegläht; es bleiben die Karbonate zurück, deren Trennung nach der oben angegebenen Methode bewirkt wird. Auch kann man die Chloride in Nitrate überführen, durch Glühen mit Kupferspänen die Oxyde darstellen und mittelst  $\text{CO}_2$  trennen (H. Müller, A. 85. 251; J. 1853. 337; A. ch. 45. 350; siehe auch J. pr. 58. 148; J. 1855. 340; Fuchs, J. pr. 5. 319).

Um vollständig reines  $\text{LiCl}$  darzustellen, entfernt man aus der Lsg. des nach einer der angegebenen Methoden erhaltenen Salzes  $\text{CaO}$  durch Ammoniumoxalat,  $\text{MgO}$  durch Barytwasser,  $\text{BaO}$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verdampft, glüht in einer Platinschale und zieht den Rückstand mit Alk. aus. Man erhält so ein nur noch durch Na verunreinigtes  $\text{LiCl}$ , das durch wiederholtes Füllen mit Ammoniumkarbonat und Wiederauflösen in  $\text{HCl}$  etc. von Na befreit wird (Diehl, A. 121. 93; J. 1862. 116). Ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  gegeben, so löst man in einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge  $\text{HCl}$ , leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, fällt aus der Lsg. durch Kochen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  durch Ammoniumkarbonat, das noch gelöste Mg durch Baryt, diesen wieder mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , dampft die Lsg. zur Trockne und schmilzt. Es bleibt unreines  $\text{LiCl}$ , aus dessen Lsg. in absolutem Alk. bei starker Abkühlung  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  ausfallen. Das beim Abdampfen der Lsg. bleibende  $\text{LiCl}$  wird wieder gelöst, mit einer Lsg. von Ammoniumkarbonat in konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss. vermischt und erh., so lange  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  niederfällt, das mit ammoniak-



lischem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, in  $\text{HNO}_3$  gelöst und von neuem mit Ammoniumkarbonat behandelt wird (Stas, Atomg. u. Proport. 279).

**Darstellung des Metalls.** Die Darstellung gelingt nur auf elektrolytischem Wege. Reines  $\text{LiCl}$  wird in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen und in die Masse ein Strom von 4 bis 6 Kohlezinkelementen geleitet. Der positive Pol endet in einem Cylinder aus Gaskohle, der negative in einem stricknadeldicken Eisendraht. Man erhält an letzterem einen Regulus, den man nach einiger Zeit abnimmt, worauf der Versuch fortgesetzt werden kann (Bunsen und Matthiessen, A. 94. 107; J. pr. 65. 123; Ch. C. 1855. 362). Hiller (Lehrb. 423), der eine zweckmässige Modifikation des Verfahrens angegeben hat, mischt dem  $\text{LiCl}$  etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu und benutzt zur Aufnahme des reduzierten Metalls eine mit  $\text{H}$  gefüllte Thonpfeife. Troost zersetzt das  $\text{LiCl}$  in einem luftdicht verschlossenen Gefässe, in dem eine grössere Menge des reduzierten Metalls angesammelt werden kann (siehe auch Schnitzler, D. 211. 485; Ch. C. 1874. 592). Nach Güntz (C. r. 117. 732; Ch. C. 1894. [1] 138) ist bei den beschriebenen Verfahren die Ausbeute gering, was dadurch veranlasst wird, dass sich bei der Elektrolyse das freiwerdende  $\text{Li}$  mit  $\text{LiCl}$  zu einem Subchlorid vereinigt, welches als schlechter Leiter die Stromintensität verringert. Da unterhalb  $500^\circ$  die Vereinigung von  $\text{Li}$ -Metall mit  $\text{LiCl}$  nicht mehr stattfindet, so kann dem Uebelstande dadurch abgeholfen werden, dass man den S. von  $\text{LiCl}$  durch Zusatz eines anderen Salzes unter  $500^\circ$  erniedrigt. Güntz empfiehlt hierfür  $\text{KCl}$ , welches, in der gleichen molekularen Gewichtsmenge dem  $\text{LiCl}$  beigemengt, dessen S. bis auf  $381^\circ$  herabdrückt. Die günstigste Ausbeute wurde bei Anwendung gleicher Gewichtstheile  $\text{KCl}$  und  $\text{LiCl}$  erzielt. (Das gewonnene  $\text{Li}$ -Metall enthielt 1 bis 2%  $\text{K}$ .)

Weder durch Erhitzen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit Kohle, noch durch Zersetzung von  $\text{LiOH}$  mit  $\text{Fe}$  gelingt es, das Metall darzustellen.  $\text{Mg}$  wirkt schon unterhalb Glühhitze auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit Heftigkeit, unter Feuererscheinung ein; das freiwerdende Metall wird aber sofort vergast und verbrennt. Unterwirft man nur geringe Mengen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  der Zersetzung, so resultirt eine graue Masse, die mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}$  entwickelt (Cl. Winkler, B. 23. 46).

**Eigenschaften.** Silberweiss, mit grauem Strich, auf der frischen Schnittfläche etwas gelblich anlaufend. Härter als  $\text{Na}$  und  $\text{K}$ , wird aber von  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$  und  $\text{Sr}$  geritzt. Sehr zähe, so dass es wie  $\text{Pb}$  zu Draht ausgezogen werden kann; es lässt sich bei gewöhnlicher T. durch Zusammenpressen schweissen und auswalzen (Bunsen und Matthiessen, Troost). In dünnen Schichten im durchfallenden Lichte dunkelbraunroth (Dudley, Am. 14. 185; Ch. C. 1892. [2] 23). S.  $180^\circ$ , verdampft noch nicht in Rothglühhitze (ausser in einem Strome von  $\text{H}$ , dessen Flamme  $\text{Li}$  weiss färbt). SG. 0,5936, der spezifisch leichteste von allen bekannten festen Körpern; schwimmt auf Steinöl. Spez. Wärme 0,9408 (Regnault). Stärker positiv elektrisch als  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ , aber elektro-negativ  $\text{K}$  und  $\text{Na}$  gegenüber (Bunsen und Matthiessen).

Im Spectrum des  $\text{Li}$  sind zwei scharf begrenzte Linien enthalten, eine rothe, sehr glänzende  $\text{Li}_\alpha$ , und eine gelbe, sehr schwache  $\text{Li}_\beta$ . Im elektrischen Flammenbogen wie in der heissen  $\text{H}$ -Flamme (Tyndall)

tritt zu den beschriebenen Linien noch eine glänzende blaue, die fast genau mit der Sr-Linie  $\text{Sr}_2$  zusammenfällt (Roscoë und Clifton, Hartley, Ch. N. 67. 279). Ueber Veränderungen des Spectrums mit der T. siehe Lecocq de Boisbaudran (B. 6. 1418).

Li ist, wenn auch in seinem chemischen Verhalten dem K und Na ähnlich, viel weniger reaktionsfähig als diese Metalle. Es entzündet sich erst bei  $200^\circ$  an der Luft und verbrennt ruhig mit weissem, ausserordentlich intensivem Licht zu Oxyd. Auch in O, Cl, Br-, J- und S-Dampf verbrennt es mit starkem Glanz, ebenso in trockener  $\text{CO}_2$ . Durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird das Metall schon bei gewöhnlicher T. oxydirt, ohne zu schmelzen. Säuren wirken sehr heftig ein, konz.  $\text{HNO}_3$  bewirkt Schmelzen und Entzündung, HCl und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rufen stürmische Gasentwicklung hervor, dagegen wird es von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher T. nur wenig angegriffen.  $\text{SiO}_2$ , Glas und Porzellan reduziert Li bereits unterhalb  $200^\circ$  (Bunsen und Matthiessen).

Li ist einwerthig. AG. 7,01 (bezogen auf  $\text{H} = 1$ ) nach den Bestimmungen von Stas, neu berechnet von L. Meyer und Seubert (Atomgewichte 1883); siehe daselbst auch die früheren Bestimmungen von Berzelius, Hermann, Mallet, Troost, Diehl etc. Die Atomgewichtsbestimmungen von Stas sind nach folgenden Methoden ausgeführt: 1. Ermittlung des Cl-Gehalts in LiCl durch Ueberführung in AgCl; 2. Ueberführung von LiCl in  $\text{LiNO}_3$ . Mit den Atomgewichtszahlen von Stas stimmen sehr nahe überein die von Diehl (A. 121. 93; J. 1862. 166) und Troost zuletzt (C. r. 54. 366) erhaltenen Werthe. Ramsay (Ch. N. 59. 174; Ch. C. 1889. [1] 665) bestimmte das Molekulargewicht, indem er die Erniedrigung der Dampfspannung ermittelte, welche eintritt, wenn Quecksilber (als Lösungsmittel) Li-Metall gelöst enthält; gefunden wurde der Werth 7,00. Ueber die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von geschmolzenem Na durch Li siehe Heycock und Neville (Ch. C. 1889. II. 1042).

Charakteristik und Erkennung der Verbindungen. Viele Li-Verbindungen besitzen ganz ähnliche Eigenschaften, wie die entsprechenden von K und Na. Die Salze sind meist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. In gewissen Verbindungen treten die nahen Beziehungen des Li zu den Metallen der alkalischen Erden, wie zum Mg deutlich hervor, so in der Schwerlöslichkeit von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (die für die Analyse von Bedeutung ist). Die übrigen in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlösl. Salze des Li sind: Lithiumsiliciumfluorid  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  (Berzelius), Lithiumstannochlorid ( $\text{Li}_2\text{SnCl}_4$  wird durch  $\text{K}_2\text{SnCl}_4$  gefällt, auch bei Gegenwart von Borsäure) (Hager, Ph. C. 25. 291; Ch. C. 1884. 651; B. 17. 386c), Lithiumpikrat (H. Rose). LiCl und  $\text{LiNO}_3$  lösen sich in absolutem Alk. Beim Uebergang der Salze in den Jonenzustand (in Lsg.) werden für 1 At. Li 62000 cal. entwickelt (Ostwald, Z. f. physik. Chem. 11. 501; Ch. C. 1893. [2] 7). Die Salze sind nach Rammelsberg mit den entsprechenden Na-Salzen isomorph, sie sind leichter schmelzbar und durch Hitze leichter zersetzbar als die K- und Na-Salze. In dem Schmelzraum der Gasflamme völlig flüchtig, LiCl verdampft schon beim Schmelzen in Spuren, vollständig im HCl-Strom bei Weissglut (Stas). Der Gas- oder Löthrohrflamme ertheilen die Li-Salze carmoisinrothe Färbung, namentlich wenn sie mit 1 Thl. KFl, HFl und 4,5 Thln.  $\text{KHSO}_4$  oder mit 1 Thl. CaFl<sub>2</sub> und 1,5 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder am besten mit Gyps zu-



sammengeschmolzen werden. Manche Salze färben auch die Alkoholflamme (Turner, Schw. 47. 41). Bei Gegenwart von Na ist die Flamme röthlichgelb (Stein, J. pr. 31. 360; A. 52. 243; Chapman, Ch. G. 1848. 188; 1850. 441; J. 1847/48. 962; J. 1850. 597), grössere Mengen K ändern die Farbe ins Röthlichviolett (Gmelin-Kraut II. 1. 239).

### Lithium und Wasserstoff.

Li nimmt unter den Bedingungen, unter denen sich Kalium- und Natriumwasserstoff bilden, H nicht auf. Es absorbiert bei 500° und gewöhnlichem Druck 17 Vol. H (Troost und Hautefeuille, C. r. 78. 811; B. 7. 594).

### Lithium und Sauerstoff.

**Lithiumoxyd**, Lithion  $\text{Li}_2\text{O}$ ; MG. 29,98; 100 Thle. enthalten 46,76 Li, 53,24 O; entsteht durch Oxydation von Li, sowie beim starken Glühen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit Kohle oder von  $\text{LiNO}_3$  mit Cu. Zur Darstellung erh. man kleine Mengen Li in eiserner Schale (anderes Metall wird zerstört) im O-Strom auf etwa 200° oder bis zur Entzündung des Metalls. Bei der Bereitung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{LiNO}_3$  benutzt man Platin- oder Silbertiegel.

Weisse krystallische Masse, nach der ersten Methode bereitetes Oxyd ist in Folge Gehaltes an Lithiumsuperoxyd gelblich gefärbt. Weder C, noch CO, noch H reduzieren es in Glühhitze (Beketoff, Bull. de l'Acad. de St. Petersburg. 12. 743; Ch. C. 1888. 994). Pt greift es selbst in Weissglut nicht an (Troost). Im übrigen stimmt es nach seinem chemischen Verhalten mit  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  überein.

**Lithiumhydroxyd**, Lithiumoxydhydrat  $\text{LiOH}$ ; MG. 23,97; 100 Thle. enthalten 29,25 Li, 66,62 O, 4,13 H.  $\text{Li}_2\text{O}$  löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  langsam zu einer stark alkalischen Flüss., aus welcher durch Abdampfen das Hydrat erhalten wird (Troost). Aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  wird es in entsprechender Weise wie KOH aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gewonnen (Gmelin). Weisse, durchsichtige Masse von metallischem Bruch, in Geschmack und Reaktion mit KOH und NaOH übereinstimmend (Arfvedson). Beim Schmelzen verliert es kein  $\text{H}_2\text{O}$ . Hygroskopisch, zieht jedoch weniger rasch Feuchtigkeit an als NaOH. In  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeentwicklung lösl.; die Aenderung der Löslichkeit mit der T. ist sehr unbedeutend und wird durch die Formel  $y$  (Prozentgehalt) =  $6,6750 - 0,00346t + 0,0003t^2$  wiedergegeben (Dittmar, Journ. of the Soc. of chem. Ind. 7. 730; Ch. C. 1889. 1, 119). Ein Theil des LiOH wird aus der Lsg. durch Alk. gefällt (Gmelin). Es sind zwei Hydrate bekannt: 1.  $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ , durch Verdunsten der wässrigen Lsg. im Vakuum erhalten (Muretow, B. 5. 331); nach Göttig (B. 20. 2912) scheidet es sich aus der Lsg. in wasserreichem Alk. in spießförmigen Kryst. ab. Wenig hygroskopisch. — 2.  $\text{LiOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bleibt als körniges Pulver beim Verdampfen der heissges. Lsg. in hochprozentigem

Alk. (Göttig l. c.). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g  $H_2O$   $1,558^\circ$ . Molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $37,4^\circ$  (Raoult, C. r. 98. 510).

Wärmetönung bei der Bildung aus 2Li und  $H_2O = LiOH$  (gelöst)  $+49080$  cal. Bildungswärme der Lsg. aus Li, O, H, aq  $+117440$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 224). Die beim Lösen von  $Li_2O$  zu 2LiOH entwickelte Wärme beträgt  $+260$  cal. (Beketoff, Ch. C. 1888. 994). Lösungswärme von LiOH  $+5820$  cal. (Truchot, C. r. 98. 1330; Ch. C. 1884. 550).

**Lithiumsuperoxyd.**  $Li_2O$  oxydirt sich beim schwachen Erhitzen im O-Strom weiter und verwandelt sich in ein gelblich gefärbtes Lithiumsuperoxyd. Auch LiOH und  $Li_2CO_3$  scheinen beim Glühen an der Luft in das Superoxyd überzugehen, denn sie greifen den Plätintiegel stärker an als andere Alkalien und färben ihn dabei oberflächlich dunkelgelb oder grünlich (Berzelius, Troost).

## Lithium und Chlor.

**Lithiumchlorid.** Chlorlithium  $LiCl$ ; MG. 42,38; 100 Thle. enthalten 16,54 Li, 83,46 Cl. Darstellung siehe S. 211. Kryst. wasserfrei beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lsg. Würfel vom Geschmack des Kochsalzes (Gmelin, Schw. 21. 397), bei  $15^\circ$  und höherer T. in Octaëdern krystallisirend (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140; C. r. 54. 366; A. 123. 384; J. 1862. 116). Schmilzt in dunkler Glühhitze zu einer durchsichtigen, beweglichen Flüss., verdampft in Weissglut, im HCl-Gase bei dieser T. ohne Rückstand (Stas). Geschmolzenes  $LiCl$  reagirt alkalisch (in Folge Verlustes von Cl) (Mayer, A. 98. 205). SG. 2,074, bezogen auf  $H_2O$  von  $3,9^\circ$  (Schröder, P. A. 106. 226; J. 1859. 12), 1,998, bezogen auf  $H_2O$  von  $17,5^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), bei  $0^\circ$  1,998, beim S. 1,515 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). Aeusserst hygroskopisch.

$LiCl + H_2O$  wurde beim Abdampfen der wässerigen Lsg. erhalten (Bogorodsky, J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25. 316; Ch. C. 1893. [2] 910). Zersetzt sich bei  $98^\circ$ .

$LiCl + 2H_2O$  kryst., wenn  $LiCl$  die erforderliche Menge  $H_2O$  angezogen hat. Grosse rektanguläre Säulen oder federartig vereinigte Nadeln. Die Säulen entstehen auch beim Verdunsten von wässrigem  $LiCl$  neben  $H_2SO_4$  unterhalb  $10^\circ$  (Troost). Durch Berührung werden sie undurchsichtig und zerfallen dann zu einem Krystallpulver (Hermann, P. A. 15. 480; Troost). Beide Hydratationsstufen sind sehr zerflüsslich.

$2LiCl + 3H_2O$  kryst. aus der alkoholischen Lsg. des vorigen (Bogorodski). Löslichkeit von  $LiCl$  bei:

	0	20	65	80	96	140	160 <sup>0</sup>		
	63,7	80,7	104,2	115	129	139	145		
Lsg. von	1	5	10	15	20	25	30	35	40 LiCl in 100 H <sub>2</sub> O
SG.	1,006	1,030	1,058	1,086	1,117	1,148	1,182	1,219	1,256



(Gerlach, Fr. 8. 281; Kremers, P. A. 99. 47, 444; 103. 65; J. 1856. 275; 1857. 67; 1858. 40). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g LiCl in 100 g H<sub>2</sub>O 0,866°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 36,8 (Raoult, C. r. 98. 510). Optische Refraktion einer verd. Li-Cl-Lsg.:  $\mu = 0,560$ . Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) 22,8 (Doumer, C. r. 110. 40). Ueber Volumveränderungen der Lsgn. siehe Kremers (P. A. 100. 394; J. 1857. 68), Gerlach (Spez. Gew. v. Salzlsgn. 1859; J. 1859. 43). Sied. der ges. Lsg. 171° (Kremers). LiCl und LiCl + 2H<sub>2</sub>O sind in absolutem Alk. und in Ae.-Alk. lösl.

LiCl verliert schon bei dunkler Rothglut Cl, im Rückstande ist Li<sub>2</sub>O enthalten (H. Schulze, J. pr. 129. 409; siehe auch Potilitzin, B. 12. 2172). Br verdrängt bei 400° im zugeschmolzenen Rohr 1,84% Cl (Potilitzin, B. 12. 2370). Durch Glühen im Wasserdampf wird es langsam, bei Zusatz von SiO<sub>2</sub> rascher unter HCl-Bildung zersetzt (Kunheim, Dissert. 1861; J. 1861. 149). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +93810 cal. Neutralisationswärme von LiOH (gelöst) und HCl (gelöst) 13850 cal. Bildungswärme:  $\text{Li} + \text{Cl} + n\text{H}_2\text{O} = +102250 \text{ cal.}$  Lösungswärme von LiCl +8440 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 316; III. 199, 227).

**Lithiumhypochlorit**, Chlorlithion LiClO; MG. 58,34; 100 Thle. enthalten 12,02 Li, 60,73 Cl, 27,25 O. LiOH (2 Mol.) absorbiert nach Kraut bei Gegenwart von H<sub>2</sub>O 1 Mol. Cl, entsprechend der Gleichung:  $2\text{LiOH} + \text{Cl}_2 = \text{LiCl} + \text{LiClO} + \text{H}_2\text{O}$ ; nach Lunge und Naef (B. 16. 840; Ch. C. 1883. 636) können indessen 88% des LiOH in LiClO übergeführt werden. Das Produkt besitzt bleichende Eigenschaften und wird von CO<sub>2</sub> langsam zersetzt, es entstehen LiClO<sub>2</sub> und LiCl, während O, Cl und Cl<sub>2</sub>O (letzteres in bedeutender Menge) entweichen (Kraut, A. 214. 354; Ch. C. 1883. 2).

**Lithiumchlorat** LiClO<sub>3</sub> +  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 99,24; 100 Thle. enthalten 7,06 Li, 35,64 Cl, 48,25 O, 9,05 H<sub>2</sub>O. Darstellung durch Neutralisation der Säure (siehe auch LiClO). Sehr zerfliessliche Tetraëder und Octaëder des quadratischen Systems (Troost, C. r. 54. 366; A. 123. 384) oder Nadeln (Potilitzin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 20. I. 541; Ch. C. 1890. [1] 72). S. 50°, bei 90° im trockenen Luftstrom erh., verliert es alles H<sub>2</sub>O und schmilzt dann bei 124°. Das Salz verwandelt sich allmählich unter Wärmeentwicklung in eine undurchsichtige, porzellanartige Masse (eine zweite Modifikation, die bei anderer T. besteht, als die krystallische). In Alk. sehr lösl. (Wächter, J. pr. 30. 321; Berzelius, J. 24. 165). Zersetzt sich nach Troost schon bei 140° unter Entwicklung von H<sub>2</sub>O, O und wenig Cl, wobei LiCl zurückbleiben soll; nach Potilitzin dagegen zerfällt es erst bei 270° in LiCl und LiClO<sub>4</sub>.

**Lithiumperchlorat** LiClO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O; MG. 160,10; 100 Thle. enthalten 4,38 Li, 22,26 Cl, 39,88 O, 33,48 H<sub>2</sub>O. Durch Sättigen der Säure mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Abdampfen, Auslaugen mit Alk. und Krystallisiren lassen der alkoholischen Lsg. dargestellt (Serullas, Potilitzin l. c.; Lagorio, Zeitschr. f. Krystallogr. 15. 80; Ch. C. 1889. [1] 806). Luftbeständige Nadeln oder Prismen des hexagonalen Systems (rhombo-

edrische Hemiëdrie), die bei 100° 2 Mol.  $H_2O$  und das dritte bei 130 bis 150° verlieren. In Alk. sehr lösl. Von 380° an zersetzt es sich, anfänglich in  $LiCl$  und  $LiClO_4$ . S. von  $LiClO_4 + 3H_2O$  95°, von  $LiClO_4$  236° (Potilitzin, Lagorio).

## Lithium und Brom.

**Lithiumbromid**, Bromlithium  $LiBr$ ; MG. 86,76; 100 Thle. enthalten 8,08 Li, 91,92 Br. Darstellung durch Neutralisation von  $HBr$  mit  $Li_2CO_3$ . F. Klein (A. 128. 239; J. 1863. 155) empfiehlt,  $CaBr_2$  auf  $Li_2CO_3$  einwirken zu lassen. Sehr hygroskopische Krystallkrusten (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140).

$LiBr + H_2O$  kryst. beim Abdampfen der wässerigen Lsg.,

$LiBr + 2H_2O$  bei -17 bis -18° (Bogorodsky, J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25. 316; Ch. C. 1893. [2] 910. Löslichkeit von  $LiBr$  bei:

			0	34	59	82	103°				
			143	196	222	244	270				
% LiBr	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
SG. der Lsg.	1,035	1,072	1,113	1,156	1,204	1,254	1,309	1,368	1,432	1,500	1,580

(Kremers, P. A. 103. 65; 104. 133; J. 1858. 40; Gerlach, Fr. 8. 285). Ueber Aenderungen des Volums der Lsgn. mit der T. siehe Kremers (P. A. 105. 360; J. 1858. 41). Bildungswärme:  $Li + Br + nH_2O = +91310$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 227). Lösungswärme +11350 cal. (Bodisko, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 20. I. 500; Ch. C. 1890. I. 517).

**Lithiumbromat**  $LiBrO_3$ ; MG. 134,64; 100 Thle. enthalten 5,21 Li, 59,23 Br, 35,56 O. Die durch Neutralisation von  $Li_2CO_3$  mit  $HBrO_3$  erhaltene Lsg. gibt bei Konzentration im Vakuum neben  $H_2SO_4$  einen Syrup, aus dem zerfließliche Nadeln kryst. (Rammelsberg, P. A. 55. 63). Aus der durch doppelte Umsetzung zwischen  $Li_2SO_4$  und  $BaBrO_3$  erhaltenen Lsg. kryst. es in anscheinend rhombischen Pyramiden. Die Krystallisation erfolgt nur aus übersättigter Lsg., zwischen die Kryst. des wasserfreien Bromats lagern sich dabei kleine Kryställchen von  $LiBrO_3 + H_2O$ . Aus der Mutterlauge des wasserfreien Salzes kryst. das Hydrat, wenn ein Körnchen desselben hineingeworfen wird, in schiefwinkligen Blättchen (Potilitzin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 22. I. 391; Ch. C. 1891. 9, 14).

## Lithium und Jod.

**Lithiumjodid**, Jodlithium  $LiJ + 3H_2O$ ; MG. 133,54; 100 Thle. enthalten 3,74 Li, 67,51 J, 28,75  $H_2O$ . Darstellung: 1.  $HJ$  wird mit  $Li_2CO_3$  neutralisirt (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140). Wendet man Phosphorsäure haltende  $HJ$  an, so entsteht neben  $LiJ$  unlösl. Lithiumphosphat. Das letztere wird durch Erwärmen mit  $BaJ_2$  in  $LiJ$  verwandelt und das im Ueberschuss bleibende  $BaJ_2$



wieder durch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zersetzt (Liebig, A. 121. 122; J. 1862. 69). — 2.  $\text{CaJ}_2$ - oder  $\text{BaJ}_2$ -Lsg. (Darstellung siehe bei KJ) wird mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  versetzt,  $\text{BaCO}_3$  oder  $\text{CaCO}_3$  fallen aus,  $\text{LiJ}$  bleibt in Lsg. (Liebig). Nadeln oder (anscheinend monokline) Säulen, gewöhnlich durch freies J gelb gefärbt. S.  $72^\circ$ . Verliert bei  $120^\circ$  allmählich 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das geschmolzene Salz siedet bei  $200^\circ$ , wobei bis zu 13%  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen (Firstoff, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. [1] 25. 467; Ch. C. 1893. [2] 1080). Zerfliesslich (Rammelsberg, P. A. 66. 79). Löslichkeit bei:

	0	19	40	59	75	80	99	120°
	151	164	179	200	263	435	476	588
LiJ		5	10	15	20	25	30	35 in 100 $\text{H}_2\text{O}$
SG. der Lsg.	1,038	1,079	1,124	1,172	1,224	1,280	1,344	
LiJ		40	45	50	55	60		in 100 $\text{H}_2\text{O}$
SG. der Lsg.	1,414	1,489	1,575	1,670	1,777			

(Kremers, P. A. 104. 133; 111. 60; J. 1858. 40; 1860. 45; Gerlach, Fr. 8. 285; daselbst auch Aenderungen des Vol. der Lsgn. mit der T.). Bildungswärme:  $\text{Li} + \text{J} + n\text{H}_2\text{O} = +76100 \text{ cal.}$  (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 227); Lösungswärme des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes (aus dem Hydrat durch Glühen im H-Strom erhalten)  $+15000 \text{ cal.}$  (Bodisko, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 20. I. 500; Ch. C. 1890. [1] 517).

$\text{LiCl}_4\text{J} + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei Einwirkung von Cl und J auf eine Lsg. von LiCl in verd. HCl. Krystallnadeln (Wells und Wheeler, Sill. [3] 44. 42; Ch. C. 1892. [2] 349; Z. f. anorg. Chem. 2. 255).

**Lithiumjodat**  $\text{LiJO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 190,40; 100 Thle. enthalten 3,68 Li, 66,45 J, 25,15 O, 4,72  $\text{H}_2\text{O}$ . Rammelsberg erhielt dieses Salz durch Lösen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in  $\text{HJO}_3$  in lösl., krystallinischen Krusten, die sich beim Erhitzen in  $\text{Li}_2\text{O}$  und LiJ zersetzen (P. A. 44. 555; 66. 83). Aus der durch Neutralisation von LiOH mit  $\text{HJO}_3$  entstandenen Lsg. kryst. bei langsamem Verdunsten bei  $60^\circ$  perlglänzende Nadeln, die sehr zerfliesslich sind und bei  $180^\circ$  ohne weitere Zersetzung das Krystallwasser verlieren. Aus der Lsg. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kryst.  $\text{HJO}_3$  aus (Ditte, Recherch. sur l'acide jodique 1870. 60; A. ch. [6] 21. 145).

**Lithiumperjodate.** **Monolithiumperjodat**, Lithiumetahyperjodat  $\text{LiJO}_4$  bildet sich beim Vermischen der wässerigen Lsg. von  $\text{Li}_4\text{J}_2\text{O}_9$  mit wässriger Ueberjodsäure. Durchsichtige oder weisse Kryst. des quadratischen Systems, isomorph mit den entsprechenden  $\text{NH}_4$ -, Na- und Ag-Salzen. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöst., von saurer Reaktion (Rammelsberg, P. A. 137. 313).

**Tetralithiumperjodat**, Lithiumdimesohyperjodat  $\text{Li}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Wässrige Ueberjodsäure, mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  unvollständig neutralisirt, scheidet beim Abdampfen ein weisses Pulver, im Exsiccator Krystallrinden von der obigen Zusammensetzung ab. Verliert erst bei  $200^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $275^\circ$  auch O. Beim schwachen Glühen entweichen  $\text{H}_2\text{O}$ , O und J, der Rückstand besteht aus dem folgenden Salz (Rammelsberg, P. A. 134. 387; J. 1868. 163).

**Pentalithiumperjodat**, Lithiumorthohyperjodat  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ , gelblichweiss. Gibt an  $\text{H}_2\text{O}$  etwas LiJ ab und löst sich leicht in  $\text{HNO}_3$ .

aus welcher Lsg. Ag-Salze  $\text{Ag}_2\text{JO}_3$  fallen. Das Produkt, welches man erhält, wenn man wässrige Ueberjodsäure mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  neutralisirt, die ausgeschiedene Krystallmasse im Vakuum trocknet und erh. (wobei  $\text{H}_2\text{O}$ , O und J entweichen), ist vielleicht dieses Salz (Langlois, A. ch. [3] 34. 264; A. 83. 161; J. 1852. 345; Rammelsberg, P. A. 137. 313).

## Lithium und Fluor.

**Lithiumfluorid**, Fluorlithium  $\text{LiF}$ ; MG. 26,11; 100 Thle. enthalten 26,85 Li, 73,15 Fl. Kryst. aus der durch Neutralisation von  $\text{HFl}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Lsg. beim Eindampfen in kleinen, undurchsichtigen Körnern, die beim anfangenden Glühen schmelzen und in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwerlösl. sind (Berzelius, P. A. 1. 17). SG. 2,5364 bei  $19^\circ$  (Stolba, Ch. C. 1887. 1219).

**Fluorwasserstofffluorlithium**  $\text{LiFl}, \text{HFl}$ . Darstellung wie bei  $\text{KFl}$ ,  $\text{HFl}$ . Kleine, sehr sauer schmeckende Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  leichter lösl. als  $\text{LiF}$  (Berzelius).

## Lithium und Schwefel.

**Lithiumsulfid**, Schwefellithium  $\text{Li}_2\text{S}$ ; MG. 46,00; 100 Thle. enthalten 30,52 Li, 69,48 S. S vereinigt sich mit Li zu einer gelben, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Masse (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140). Entsteht auch beim Glühen von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit nicht überschüssiger Kohle. Leichter als  $\text{LiOH}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. Bildungswärme:  $\text{Li}_2 + \text{S} + n\text{H}_2\text{O} = +115260 \text{ cal.}$  (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 227).

**Lithiumhydrosulfid**, Schwefelwasserstofflithium  $\text{LiSH}$ ; MG. 39,99; 100 Thle. enthalten 17,53 Li, 79,97 S, 2,50 H. Im festen amorphen Zustande wird es beim Ueberleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  über glühendes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als blassgelbe, in der Hitze dunkelbraune, schmelzbare Masse (Berzelius) gebildet. Kryst.  $\text{LiSH}$  erhält man, wenn man die Lsg. von  $\text{Li}_2\text{S}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  sättigt, die farblose Lsg. eindampft und neben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verdunstet; hygroskopische, verworrene, in Alk. lösl. Salzmasse. Bildungswärme:  $\text{Li} + \text{S} + \text{H} + n\text{H}_2\text{O} = +66120 \text{ cal.}$  (J. Thomsen l. c.).

$\text{Li}_2\text{S}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft in Säulen (Berzelius, P. A. 6. 439).

**Lithiumpolysulfide**. Wird  $\text{LiOH}$  mit S zusammengeschmolzen, so entsteht eine gelbe, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Masse von den Eigenschaften der Schwefellebern (Vauquelin, A. ch. 7. 284; Schw. 21. 397).

**Lithiumsulfat**  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; MG. 93,88; 100 Thle. enthalten 14,93 Li, 34,07 S, 51,00 O. Wird  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}$  geleitet, in dem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  suspendirt ist, und die entstandene gelbgrüne Lsg. mit absolutem Alk. versetzt, so fällt  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  als weisses Pulver nieder. Aus der konz., wässrigen Lsg. dagegen scheiden sich glänzende Nadeln aus, welche wie das mit Alk. ausgefällte Pulver die Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



besitzen (Röhrig, J. pr. [2] 37. 225). In  $H_2O$  lösl., in wässrigem Alk. zum Theil, in Ae. sehr wölsl.; oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft. Verliert beim Erhitzen  $H_2O$  und schmilzt in dunkler Rothglut zu einer durchsichtigen Flüss. Mit  $HCl$  entwickelt die Schmelze  $H_2S$ ; es findet demnach die Zersetzung  $4Li_2SO_3 = 3Li_2SO_4 + Li_2S$  statt.

Aus saurer Lsg. kryst.  $Li_2SO_3 + 2H_2O$  (Röhrig l. c.). Danson (Soc. 2. 205; J. 1849. 248) fand ein Hydrat der Zusammensetzung  $Li_2SO_3 + 6H_2O$ .

Gibt man zu der sauren Lsg. von  $Li_2SO_3$  die äquivalenten Mengen  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  und dunstet die Lsg. ein, so scheiden sich beim starken Abkühlen (im Kältgemisch) glänzende, lösl. Kryst. der Doppelsalze:  $2KLiSO_3 + H_2O$  und  $Na_2SO_3 + 6Li_2SO_3 + 8H_2O$  aus, das letztere kryst. anscheinend monoklin (Röhrig, J. pr. [2] 37. 251).

**Lithiumsulfat**  $Li_2SO_4$ ; MG. 109,83; 100 Thle. enthalten 12,75 Li, 29,12 S, 58,13 O. Wird aus  $Li_2CO_3$  und  $LiCl$  dargestellt. Weisse, wenig hygroskopische Masse, schmeckt rein salzig (Kremers), nach Arfvedson und H. Rose schwierig, nach Wittstein (Repert. 65. 366; Berz. J. 20. 132) und Troost leicht schmelzend. SG. 2,21, bezogen auf  $H_2O$  von  $3,9^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67). Schabus erhielt von dem wasserfreien Salz hexagonale Kryst. (J. 1854. 323). In absolutem Alk. unlösl. (Kobbe, Ph. Z. 34. 312).

$Li_2SO_4 + H_2O$  kryst. aus der wässrigen Lsg. in luftbeständigen, dünnen, monoklinen Tafeln (Rammelsberg; Troost, A. ch. [3] 51. 131; Traube; Jahrb. f. Mineral. 1892. [2] 58; Ch. C. 1893. [1] 1006). SG. 2,02 (Troost). Beim Erhitzen verknistert es und verliert  $H_2O$  (bei  $130^\circ$  vollständig wasserfrei). Löslichkeit bei:

0	20	45	65	100°
35,34	34,36	32,8	30,3	29,4 $Li_2SO_4$

(Kremers, P. A. 95. 468; J. 1855. 341), bei  $18^\circ$  34,6 (Wittstein).

Die Löslichkeit wächst von  $-20$  bis  $-10,5^\circ$ , nimmt darauf bis zu  $100^\circ$  ab und bleibt dann konstant (Étard, C. r. 106. 740; Ch. C. 1888. 572).

$LiSO_4$	6,5	7,4	12,5	15,3	22,6	24,4	29,4 in 100 $H_2O$
SG. der Lsg.	1,05	1,06	1,098	1,118	1,167	1,178	1,208

(Kremers, P. A. 114. 47; J. 1861. 61; siehe daselbst auch Aenderungen des Volums der Lsgn. mit der T. Sied. der ges. Lsg.  $105^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 43). In Alk. lösl. (Kastner, Kastn. 16. 322). Optische Refraktion der Lsg.:  $\mu = 0,366$ , Molekularrefraktion  $\mu \cdot M = 40,3$  (Doumer, C. r. 110. 41). Die Brechungsindices der wässrigen Lsgn. wachsender Konzentration lassen sich angeblich durch eine zweimal gebrochene Gerade darstellen, deren Knicke bei den Konzentrationen  $Li_2SO_4 + 150H_2O$  und  $Li_2SO_4 + 30H_2O$ , den zugehörigen Brechungsindices 1,3415 und 1,3610 liegen (Bary, C. r. 114. 827; Ch. C. 1892. [1] 769). Das Hydrat wird schon bei gewöhnlicher T. durch  $HCl$  zersetzt (Hensgen, B. 9. 1673). Durch  $NH_4Cl$  wird das wasserfreie Sulfat auch bei oft wiederholtem Glühen nur theilweise zersetzt, bei Gegenwart von anderen Alkalisulfaten findet keine Einwirkung statt (H. Rose, P. A. 85. 443).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+334170$  cal., aus  $Li_2 + O_2 + SO_2 = +263090$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters.

III. 227), Neutralisationswärme von  $2\text{LiOH}$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst) = +31290 cal. (J. Thomsen I. 313), Lösungswärme +6050 cal. (J. Thomsen III. 189), +6470 bis +6560 cal. (Pickering, Soc. 1885. 98; B. 18. 45c). Bei der Aufnahme des Krystallwassers werden 2640 cal. entwickelt; Lösungswärme des Hydrats +3410 cal. (J. Thomsen, III. 227).

Aus der wässerigen Lsg. eines Gemisches von Kalium- oder Natriumsulfat und Lithiumsulfat zu gleichen Molekülen krystallisiren nach einander:

$\text{KLiSO}_4$ , hexagonal, je nach der Darstellungsweise in Prismen oder Pyramiden krystallisirend (Traube, Jahrb. f. Mineral. 1892. [2] 58; Ch. C. 1893. [1] 1006).

$\text{K}_2\text{Li}_3(\text{SO}_4)_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  (annähernd), kleine, monokline Kryst. Nach Knobloch kryst. noch vor diesem ein Doppelsalz  $\text{K}_4\text{Li}_2(\text{SO}_4)_6$  (Rammelsberg, P. A. 66. 79; Schabus, J. 1854. 323). Optische Refraktion der verd. Lsg. eines Doppelsalzes der letztgenannten Zusammensetzung:  $\mu = 0,275$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) 126,3 (Doumer, C. r. 110. 139).

$\text{NaLiSO}_4$ , hexagonal (Traube l. c.).

$\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  | theils farblose, theils trübe, rhomboëdrische  
 $\text{Na}_2\text{Li}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  | Kryst.

$\text{Na}_2\text{Li}_3(\text{SO}_4)_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ , sehr kleine Kryst. von der Form des Lithiumsulfats (Rammelsberg l. c.; siehe auch Mitscherlich, P. A. 58. 470).

**Saures, halbgesättigtes Lithiumsulfat**  $\text{LiHSO}_4$ . C. Schultz erhielt diese Verbindung in säulenförmigen Kryst. aus der Lsg. von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , SG. 1,6 bis 1,7; S.  $160^\circ$ . Nach Lescoeur (Bl. [N. S.] 24. 516; Ch. C. 1876. 35) entsteht das saure Salz nur bei Anwendung des Monohydrats von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in zerfliesslichen Kryst. vom S.  $120^\circ$ . Das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampfte neutrale Salz enthält auch nach dem Glühen noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; aus der wässerigen Lsg. dieses  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Salzes kryst. indessen das neutrale Salz (Arfvedson, Schw. 22. 93; A. ch. 10. 82; Schw. 34. 214).

**Uebersaures Lithiumsulfat**  $\text{LiH}_2(\text{SO}_4)_2$  stellte Schultz durch Auflösen von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  in etwa 4 Thln. Vitriolöl dar (Dissert. 1868. 18; P. A. 133. 137; J. 1868. 154).

Kobbe (Ph. Z. 34. 312) konnte ein saures Sulfat nicht erhalten.

**Lithiumthiosulfat**  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Wechselzersetzung zwischen Baryumthiosulfat und Lithiumsulfat. Scheidet sich aus der Lsg. beim Verdunsten im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in farblosen, sehr zerfliesslichen Kryst. aus, die auch in Alk. lösl. Beim Erhitzen des Salzes entweicht zuerst  $\text{H}_2\text{O}$ , dann S, der Rückstand enthält  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{S}$  (Fock und Klüss, B. 22. 3099).

**Lithiumdithionat**  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus Baryumdithionat und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Rhombisch krystallisirend, isomorph mit dem entsprechenden Na-Salz (Rammelsberg, P. A. 128. 322; über die optischen Eigenschaften siehe Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 675). SG. 2,158. Hygroskopisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., im Wasserbade Krystallwasser verlierend; beim Glühen bleibt  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 128. 311; J. 1865. 167; 1866. 157).



## Lithium und Stickstoff.

**Lithiumamid**  $\text{LiNH}_2$  wird nach Titherley (Ch. N. 69. 143; Ch. C. 1894. [1] 819) auf dieselbe Weise wie Kaliumamid erhalten. Weisse, krystallinische Masse.

**Lithiumnitrid.** Beim Erhitzen von Li im N-Strom auf Rothglut beobachtete Ouvrard (C. r. 114. 120; Ch. C. 1892. [1] 374) die Bildung einer schwarzen schwammigen Masse, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  wenig  $\text{H}$ , aber viel  $\text{NH}_3$  entwickelt. Beim Erhitzen im H-Strom entsteht ebenfalls  $\text{NH}_3$ . Die Gewichtszunahme des angewandten Li betrug 50 bis 51% (die Formel  $\text{NLi}_3$  verlangt eine Gewichtszunahme von 67%).

**Lithiumnitrit**  $\text{LiNO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 61,92; 100 Thle. enthalten 11,33 Li, 22,63 N, 51,55 O, 14,49  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{AgNO}_2$  und  $\text{LiCl}$  durch doppelte Umsetzung gebildet. Schwach alkalisch reagirende Krystallmasse, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., an der Luft zerfliesslich (J. Lang. P. A. 118. 285; J. 1862. 99).

**Lithiumnitrat**  $\text{LiNO}_3$ ; MG. 68,90; 100 Thle. enthalten 10,18 Li, 20,33 N, 69,49 O. Aus der Säure und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{LiOH}$ . Kryst.  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, dem  $\text{NaNO}_3$  isomorph, SG. 2,442 (Troost) bei  $15^\circ$ , 2,334 bei  $17,5^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67). Unterhalb  $10^\circ$  scheiden sich aus der Lsg. zerfliessliche Nadeln mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140). Geschmack salpeterähnlich, aber stechend. In der Hitze schmilzt es zu einer klaren Flüss. Löslichkeit bei:

0	20	40	70	100	110°
48,2	75,7	169,4	196,1	227,3	256,4 $\text{LiNO}_3$

(Kremers, P. A. 99. 47; J. 1856. 275).

$\text{LiNO}_3$  bildet leicht übersättigte Lsgn. In denselben wird selbst durch Kryst. keine Krystallisation hervorgerufen, dagegen erstarrt zuweilen beim Erkalten auf  $+1^\circ$  die ganze Lsg. unter Erwärmung bis zu  $27^\circ$  (Kremers, P. A. 92. 520; J. 1854. 324). Unterhalb  $10^\circ$  besteht vielleicht eine Hydratverbindung in der übersättigten Lsg.,  $\text{LiNO}_3$  würde sich dann ähnlich verhalten wie  $\text{NaNO}_3$ .

$\text{LiNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  konnte Dott (Pharm. J. Trans. 53. 215; Ch. C. 1893. [2] 794) aus der Lsg. bei  $18^\circ$  in langen Prismen erhalten. Hydrate mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, die angegeben werden, hat Dott nicht aufgefunden. SG. der Lsgn., welche auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ :

12,7	14,2	26,4	41,8	54,8	57,5	77,4	79,4 Thle. $\text{LiNO}_3$ enthalten
1,069	1,077	1,134	1,197	1,245	1,255	1,315	1,319

(Kremers, P. A. 114. 45; J. 1861. 61; siehe daselbst auch Aenderungen des Volumens der Lsgn. mit der T.)

Sied. der ges. Lsg. über  $200^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 43). Optische Refraktion der verd. Lsg.  $\mu = 0,290$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 20,1 (Doumer, C. r. 110. 41). In 200 Thln. Salpetersäurehydrat lösl. (Schultz, Z. [2] 5. 531; J. 1869. 229). Auch in starkem Alk. lösl. (Gmelin, Gilb. 62. 399; 64. 371; Schw. 30. 173; Rammelsberg).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+111610$  cal., aus  $\text{Li} + \text{O} + \text{Na}_2 = +113620$  cal., der Lsg. aus  $\text{Li}_2 + \text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$  (gelöst)  $= +194010$  cal. Lösungswärme  $+300$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unders. III. 199. 227).

## Lithium und Phosphor.

**Phosphorlithium.** Die beiden Elemente vereinigen sich zu einer braunen Verbindung, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  entzündlichen H entwickelt (Troost).

**Lithiumhypophosphit**  $\text{LiH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , durch doppelte Umsetzung (z. B. aus dem Ba-Salz) gebildet. Aus der stark konz. Lsg. kryst. farblose, durchsichtige Kryst. des monoklinen Systems. Verwittet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Verlust von einem Drittel des Krystallwassers; bei  $200^\circ$  wasserfrei. Bei stärkerem Erhitzen entweichen H und selbstentzündlicher  $\text{PH}_3$ , im Rückstand bleiben 2 Mol. Lithiumpyrophosphat  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und 1 Mol. Lithiummetaphosphat  $\text{LiPO}_3$ . Durch Abdampfen mit  $\text{HNO}_3$  und Glühen wird fast nur  $\text{LiPO}_3$  gebildet (Rammelsberg, A. B. 1872. 416).

**Lithiumphosphite.** Aus der mit  $\text{Li}_2\text{O}$  bis zur Färbung von Methylorange ges. Lsg. kryst. sehr lösl., kleine Kryst. von  $\text{LiH}_2\text{PO}_3$ , die bei  $100^\circ$  beständig sind; bei stärkerem Erhitzen geht die Verbindung in Lithiumpyrophosphit  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ , das ebenfalls in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., über (Amat, A. ch. [6] 24. 309, 352).

**Lithiumhypophosphat.** In einer Lsg. von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erzeugt Unterphosphorsäure einen krystallinischen Niederschlag, der in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer, leicht aber in überschüssiger Säure lösl. ist (Salzer, A. 194. 32).

**Lithiumorthophosphate. Neutrales Phosphat**  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 124,81; 100 Thle. enthalten 16,85 Li, 24,81 P, 51,15 O, 7,19  $\text{H}_2\text{O}$ . Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und andere Li-Salze (z. B. Lithiumacetat, -sulfat). — 2. Durch doppelte Umsetzung zwischen Li-Salzen (am besten LiCl oder Lithiumacetat) und Natrium- oder Ammoniumphosphat (Rammelsberg).

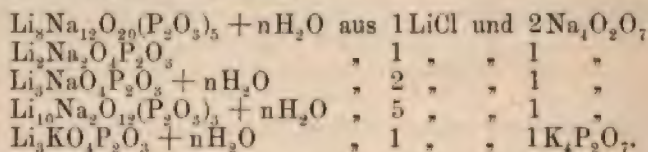
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  reagirt mit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  nach:  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{Li}_2\text{SO}_4 = 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Mayer, A. 98. 193; J. pr. 69. 14; J. 1856. 330). Aus der Lsg. scheidet sich  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen schneller als schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Beim Zufügen von  $\text{NH}_3$  oder Natron entsteht ein weiterer Niederschlag. Da  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in  $\text{NH}_4$ -Salzlsgn. etwas lösl. ist, empfiehlt es sich, bei der Darstellung dieses Salzes die Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit  $\text{LiSO}_4$  zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand, falls er noch etwas Säure enthält, mit wenig Natronlauge zu neutralisiren und  $\text{NH}_3$ -Flüss. (in der  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  noch schwerer lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$ ) zuzufügen. Wird statt Natronlauge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwendet, so ist dem erhaltenen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  Lithiumkarbonat beigemischt (siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 242; Graham-Otto III. 1884. 462). — Das gefällte Salz ist ein weisses, schweres Krystallpulver, das durch Abdampfen erhaltene amorph. Ouvrard (C. r. 110. 1333) erhielt durch Fällung mit Kaliumphosphat deutliche rhombische Kryst. Nach de Schulten (Bl. [3] 1. 479)



lässt sich  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{LiCl}$  leicht zusammenschmelzen; aus der Lsg. der erstarrten Masse scheiden sich Tafeln des rhombischen Systems ab, deren SG. bei  $15^\circ$  2,41. Sie sind selbst in Weissglut unschmelzbar und lösen sich leicht in Säuren, selbst Essigsäure. Das durch Fällung erhaltene Pulver verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser und löst sich in 2539 Thln. reinem, in 3920 Thln.  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht in Säuren (W. Mayer l. c.).

$4\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  erwähnt Rammelsberg, aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Lithiumacetat erhalten (P. A. [2] 16. 694; B. 15. 2228).

Nach Angaben von Berzelius (P. A. 4. 245; Lehrb. 3. Aufl. 4. 192) bleibt beim Verdampfen der mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  versetzten Lsg. eines Li-Salzes und Extrahiren des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$  als weisses Pulver. Rammelsberg fand (P. A. 66. 86; Berz. J. 26. 219; P. A. 102. 441), dass die durch Vermischen der Lsgn. von  $\text{LiCl}$  mit glasiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und darauffolgendes Abdampfen erhaltenen Rückstände wechselnden Gehalt an Na und Li besitzen; demnach wären diese Produkte als isomorphe Mischungen von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  aufzufassen. Mayer (l. c.) und Fresenius (Fr. 1. 42; J. 1861. 842) konnten Na-haltiges Lithiumorthophosphat nicht erhalten. Dagegen ist von Nahusen und Cuno (A. 182. 165) nachgewiesen worden, dass Natrium- und auch Kaliumpyrophosphatlsg. mit  $\text{LiCl}$  Na- resp. K-haltige Niederschläge geben, die als Doppelsalze angesehen werden können; einige enthalten vielleicht Lithiumpyrophosphat beigemengt. Es wurden die folgenden Produkte erhalten:



5 Mol.  $\text{LiCl}$  und 1 Mol.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ergaben krystallinische Krusten, deren Zusammensetzung wegen einer Beimengung von Metaphosphat nicht bestimmt werden konnte. Ouvrard (l. c.) gibt ein Doppelsalz  $\text{Li}_2\text{NaPO}_4$ , in Prismen krystallisirend an, das aus Natriumpyro- und -orthophosphat mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{LiCl}$  erhalten wurde.

**Saures Lithiumphosphat**  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  entsteht, wenn man  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in einer starken Säure löst, den Ueberschuss der Säure verdampft, den Rückstand löst und krystallisiren lässt; ferner, wenn  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gelöst und die von dem ausgefallten  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  getrennte Flüss. eingedampft wird, auch aus einer Lsg. von Lithiumacetat beim Vermischen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Eindampfen. Zerfliessliche Kryst. von saurer Reaktion, die erst bei  $200^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (wobei  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zurückbleibt); bei Glühhitze schmilzt es zu einem klaren, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Glase von Metaphosphat (Rammelsberg, P. A. [2] 16. 694; B. 15. 2228).

$\text{H}_3\text{LiP}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{Li}_2\text{HPO}_4$  (mit 1 oder 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) erhielt Rammelsberg aus der Mutterlauge des vorigen; das erstere bei Anwendung eines Ueberschusses von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

$\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Li}_2\text{HPO}_4$  erhielt Rammelsberg aus  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Lithiumpyrophosphate.**  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wird mit  $\text{LiCl}$  gefällt und der Niederschlag in Essigsäure gelöst; ein Zusatz von Alk. bewirkt dann Abscheidung des genannten Salzes (Rammelsberg, A. B. 1883. 18).

$\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  s. oben bei  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ .

$\text{Li}_3\text{NaP}_2\text{O}_7$  scheidet sich beim Vermischen von Natriummetaphosphatlg. mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{LiCl}$  in kleinen, wahrscheinlich monoklinen Prismen ab (Ouvrard l. c.).

**Lithiummetaphosphate.** Die beim Schmelzen von  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  entstehende, glasige Masse ist von Tammann (J. pr. [2] 45. 417) untersucht worden. Wahrscheinlich enthält sie, wie die Schmelze von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , mehrere Metaphosphate. Beim langsamen Entwässern von  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  erhielt Tammann ein krystallinisches, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Produkt; dasselbe sonderte sich beim allmählichen Abkühlen von der Schmelze, zum Theil in deutlichen, säulenförmigen Kryst.

Aus diesem unlösl. Metaphosphat bilden sich bei der Einwirkung von Alkalichloridlsgn. folgende Doppelsalze:  $\text{Li}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiK}_2(\text{PO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNa}_2(\text{PO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; das Na-Salz entsteht nur mittelst  $\text{NaBr}$ .

$\text{Li}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  ist in  $\text{H}_2\text{O}$  kaum lösl.

$\text{LiNa}_2(\text{PO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  gleicht im chemischen Verhalten dem Ditetranatriumhexametaphosphat, ist also nebst den anderen vielleicht ein Salz dieser Säure.

Die von Stokes (Am. 15. 198; Ch. C. 1893. [1] 815) dargestellte Amidophosphorsäure  $\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_2$  bildet das saure Li-Salz  $\text{PO}(\text{OH})(\text{OLi})\text{NH}_2$ .

## Lithium und Arsen.

**Neutrales Lithiumarseniat**  $\text{Li}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  neutralisirten Lsg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  als weisser, pulveriger Niederschlag. Schmilzt mit  $\text{LiCl}$  zusammen und kryst. daraus in kleinen, dem Phosphat ähnlichen Kryst. vom SG. 3,07 bei  $15^\circ$  (de Schulten, Bl. [3] 1. 479; Ch. C. 1889. [1] 806).

**Saures Lithiumarseniat**  $\text{LiH}_2\text{AsO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. des vorigen in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  in rhombischen Prismen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  in die Säure und das vorige Salz zerlegt werden (Rammelsberg, Fr. 1. 413).

Von Lithiumsulfarseniten ist  $\text{LiAsS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$  bemerkenswerth (Wurtz, Dictionnaire de chim. 1. 407), die übrigen sind den K-Salzen analog. Das Gleiche gilt von den Lithiumsulfarseniaten.

## Lithium und Antimon.

**Lithiumantimoniat**  $\text{LiSbO}_3$  wird aus der Lsg. von  $\text{LiF}$  durch  $\text{KSbO}_3$  als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt, der in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist.



$\text{LiSbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird von Beilstein und Bläse (B. 22. 530c) beschrieben (v. Fehling, Handwörterb. d. Chem. I. 683).

**Lithiummetantimoniat** wird aus einer Li-Salzlsg. durch Kaliummetantimoniat gefällt.

$\text{SbFl}_3, \text{LiFl} + \text{LiFl}$  entsteht beim Vermischen der heissges. Lsgn. von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in  $\text{HFl}$ , kryst. schwierig und ist in 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

$\text{SbFl}_3, \text{LiFl}$  kryst. aus dem Gemisch der Lsgn. beider Komponenten in sechsseitigen Tafeln, ebenso mit  $\text{LiCl}$  das Doppelsalz  $\text{SbFl}_3, \text{LiCl}$ . Beide ohne Zersetzung in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Stein, Ch. Z. 13. 357; Ch. C. 1889. [1] 533).

### Lithium und Kohlenstoff.

**Lithiumkarbonat**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 100 Thle. enthalten 10,49 Li, 17,90 C, 71,61 O. Bildung und Darstellung.  $\text{LiOH}$  nimmt an der Luft  $\text{CO}_2$  auf und wird undurchsichtig (Gmelin). Aus Li-Salzlsgn. fällen die lösl. Karbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Berzelius stellte es dar durch Füllen der Lsg. von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit Baryumacetat, Filtriren, Abdampfen und Glühen des Lithiumacetats. Am reinsten erhält man es, wenn man die Lsg. von  $\text{LiCl}$  in überschüssiges, in konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss. gelöstes Ammoniumkarbonat giesst und im Wasserbade erh., bis sich  $\text{NH}_3$  entwickelt; es fällt dann die Hälfte des Lithions als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Form eines körnigen Pulvers nieder (in der Kälte wird nur ein Drittel als Gallerte gefällt). Der Niederschlag wird mit  $\text{NH}_3$ -Flüss. gewaschen (Stas). Zur eventuellen Reinigung löst man das Salz in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  und erh.; es fällt dann krystallinisch nieder und ist bei  $200^\circ$  zu trocknen (Troost, Stas). Die Fällung mit fixen Alkalikarbonaten ist zu widerrathen, weil der Niederschlag hartnäckig Alkali zurückhält (Troost). Ueber eine Methode zur Reindarstellung siehe auch Stolba (Ch. C. 1882. 150).

**Eigenschaften.** Weisses Pulver oder (beim Kochen der  $\text{CO}_2$ -haltigen Lsg. ausgeschiedene) Krystallkrusten. Arfvedson beobachtete kleine, schwach verwitternde Säulen, Kralowansky (Schw. 54. 230, 346) perlgänzende Würfel. SG. 2,111 bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17,5^\circ$  (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), bei  $0^\circ$  2,111, beim S. 1,787 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). In dunkler Glühhitze zu einer durchsichtigen Flüss. schmelzend, erstarrt beim Erkalten schmelzartig oder krystallinisch (Hermann, P. A. 15. 480). Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bei:

0	10	20	50	75	100	$102^\circ$
1,539	1,406	1,329	1,181	0,866	0,728	0,796

(Bebat, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 1884. [1] 591; B. 17. 406c). Einzelne Bestimmungen: bei  $15^\circ$  1,4787, bei  $100^\circ$  0,7162 (Draper, Ch. N. 55. 169; Ch. C. 1887. 562; B. 20. 361c). Löslichkeit einer durch Sättigung in der Kälte bereiteten Lsg. bei  $15^\circ$  1,89 (?), SG. der Lsg. 1,0188; Löslichkeit der siedend ges. Lsg. bei  $15^\circ$  0,719, SG. der Lsg. 1,0074 (Flückiger, A. Ph. [3] 25. 509; Ch. C. 1887. 977; A. Ph.

[3] 26. 543). Frühere Bestimmungen siehe in Gmelin-Kraut II. 1, 241. In Alk. unlösl. (Gmelin). Optische Refraktion der verd. Lsg.  $\mu = 0,577$ , Molekularrefraktion ( $\mu.M$ ) = 42,7 (Döumer, C. r. 110. 41). Beim Erhitzen des Salzes, schon beim Kochen der Lsg. entweicht  $\text{CO}_2$ , aber nicht mehr als ca. 83% (Troost; Flückiger). Flüchtigkeit, die von  $\text{NaCl} = 1$  gesetzt, 0,114 (Bunsen). Beim Glühen mit Kohle wird es in  $\text{Li}_2\text{O}$  verwandelt. Gibt  $\text{CO}_2$  an Baryt und Kalk ab, zersetzt beim Kochen die  $\text{NH}_4$ -Salze und fällt die Metallsalze (Vauquelin, A. ch. 7. 284).

Nach Flückiger bildet  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{O}$  eine krystallisirbare Verbindung (basisches Lithiumkarbonat).

In  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  löst sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  reichlicher als in reinem (Löslichkeit steigt bis 5,25, Troost). Aus der Lsg. setzt sich indessen beim freiwilligen Verdunsten oder Eindampfen das neutrale Salz ab (Gmelin; Rammelsberg; Flückiger). Findet in der Medizin Verwendung (Lösungsmittel für Harnsäure).

**Lithiumsulfokarbonat**  $\text{Li}_2\text{CS}_3$ . Bildung wie bei  $\text{K}_2\text{CS}_3$ . Pomeranzen-gelbe Lsg., die zu einer hygroskopischen, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. Salzmasse eintrocknet (Berzelius).

**Lithiumrhodanid** kryst. in sehr zerfliesslichen Blättern.

## Lithium und Silicium.

Li bildet mit  $\text{SiO}_2$  drei gut krystallisirende Silikate. Sie können beim Zusammenschmelzen von  $\text{Li}_2\text{O}$  mit  $\text{SiO}_2$  erhalten werden, messbare Kryst. entstehen aber nur, wenn man  $\text{LiCl}$  mit  $\text{SiO}_2$  schmelzt, wobei ersteres zunächst theilweise in  $\text{Li}_2\text{O}$  übergehen muss. Es entstehen dann nach einander:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ . Das letzte Silikat besitzt die Krystallform des Olivins, ist durchscheinend und farblos, gibt an kochendes  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{LiOH}$  ab. Es entsteht auch beim Glühen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{SiO}_2$  (Yorke, Phil. Mag. [4] 14. 476; J. 1857. 161).

**$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$**  kryst. wie Hypersthen und wird, wie auch das vorige, von Säuren angegriffen.

**$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$**  wird von Säuren nicht verändert.

Alle Lithiumsilikate sind schwer schmelzbar; bei sehr hoher T. werden sie dünnflüssig (Hautefeuille und Margottet, C. r. 93. 686; J. 1881. 1381).

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  lassen sich in bestimmten Verhältnissen zu klaren Gläsern zusammenschmelzen (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 793).

**Lithiumsiliciumfluorid**  $\text{Li}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wird in einem geringen Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gelöst, verdampft, der Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und das Filtr. zur Krystallisation gebracht. Statt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann man auch Lithiumacetat anwenden (Stolba). Kurz prismatische, glänzende Kryst. des monoklinen Systems (Marignac, A. Min. [5] 15. 241). SG. 2,33 bei  $12^\circ$  (Stolba), 2,244 (Topsoë). An der Luft verliert es  $\text{H}_2\text{O}$  und wird undurchsichtig, bei  $100^\circ$  entweicht alles Krystallwasser. SG. des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes 2,88 bei  $12^\circ$ . Löslichkeit bei  $17^\circ$  73



(Marignac), in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  52,6 (Stolba); die Lsg. reagiert stark sauer. Auch in wässrigem Alk. lösl. (Stolba, J. pr. 91. 456; J. 1864. 213; Fr. 3. 311). Beim Erhitzen entweicht noch unterhalb Glühhitze  $\text{SiF}_4$ , bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

$\text{Li}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  zerfällt bei  $100^\circ$ . Bildungswärme:  $\text{SiF}_4$  (Gas)  $+ 2\text{LiF}$  (unlös.)  $= \text{Li}_2\text{SiF}_6$  (gelöst)  $= +27000$  cal. Lösungswärme vom wasserfreien  $\text{Li}_2\text{SiF}_6 + 1840$  cal. Neutralisationswärme von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (gelöst)  $+ 2\text{LiOH}$  (gelöst)  $= +28600$  cal. (Truchot. C. r. 98. 1330; Ch. C. 1884. 549).

### Lithium und Zinn.

**Lithiumstannibromid**  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{LiBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung und Eigenschaften wie bei der entsprechenden Na-Verbindung (Letteur, C. r. 113. 540; B. 24. 893c).

**Lithiumstannifluorid**  $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{LiF} + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus den Lsgn. der Komponenten erhalten. Krystallische Krusten, seltener Kryst., wahrscheinlich des monoklinen Systems (Marignac, A. Min. [5] 15. 242; J. 1859. 111).

### Lithiumlegierungen.

Li schmilzt mit K und Na zusammen; auch beim Einwirken von K- oder Na-Metall auf LiCl entstehen Legierungen. Die Legierung mit Na sinkt im Steinöl unter; in  $\text{H}_2\text{O}$  löst sich zuerst Na (Troost).

Schellbach.

## Rubidium.

Rb; AG. 85,2; W. 1.

Geschichtliches. Von Bunsen und Kirchhoff 1861 bei Gelegenheit spectralanalytischer Untersuchungen entdeckt (A. B. 1861. 273; J. 1861. 173).

Vorkommen. Weit verbreitet, aber stets nur in ganz geringen Mengen und neben K und Na, gewöhnlich auch Li und Cs vorkommend. Rb-haltig sind die folgenden Mineralien und Gesteine: Lepidolith von Rozena (bis 0,54  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 0,0014  $\text{Cs}_2\text{O}$ ; Schrötter, A. W. 50. [2] 268), Leucit vom Vesuv, Andernach etc. mit 0,9 Rb und Cs (Smith, Am. [2] 49. 335; Ch. C. 1870. 376), Lithionglimmer von Zinnwald (0,83  $\text{Rb}_2\text{O}$ ), Petalit von Utö, Triphyllin (mit viel Cs) (Bunsen, Ch. N. 1861. 163; J. 1861. 1032), Orthoklas von Karlsbad (ohne Cs) (Erdmann, J. pr. 86. 448; J. 1862. 734); Melaphyr von Kreuznach etc., Carnallit von Stassfurt (Erdmann, J. pr. 86. 377; J. 1862. 767). Der Rb-Gehalt in letzterem beträgt nach Feit und Kubierschky (Ch. Z. 16. 335) 0,025 bis 0,030%. (Siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 112). Sehr viele Soolquellen enthalten  $\text{RbCl}$ , fast immer mit  $\text{CsCl}$  zusammen: Dürkheim, Aussee (Schrötter, A. W. 44. 268; J. 1861. 181), Baden-Baden, Bourbonne les Bains (in 1 l 18,7 mg  $\text{RbCl}$  und 32,5 mg  $\text{CsCl}$ ), Burtscheid (J. pr. 85. 113; J. 1862. 811) etc. (siehe Gmelin-Kraut I. c. 113). Auch Seewasser und Seetang enthalten Rb und Cs (Sonstadt, Ch. N. 22. 25, 44; J. 1870. 337), die Borsäurefumarolen  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (A. W. Hofmann, W. J. 1863. 354).

Findet sich auch in der Ackerkrume und wird von vielen Pflanzen aufgenommen, z. B. Tabak, Eiche, Kaffee, Thee, Zuckerrübe. Das Rb der letzteren reichert sich in dem aus Rübenmelasse dargestellten Aschensalz (Salins) und der daraus bereiteten Pottasche an. Die Salpetermutterlaugen enthalten beträchtliche Mengen Rb, wenn der Salpeter unter Anwendung von  $\text{KCl}$  aus Rübenasche dargestellt wurde (siehe auch Gmelin-Kraut I. c.).

Darstellung von Rb- und Cs-Verbindungen. Die an Rb (und Cs) reicherer und in grösseren Mengen zugänglichen Materialien sind: die Salzlückstände, welche bei der Verarbeitung von Lepidolith auf Li-Verbindungen zurückbleiben (enthaltend  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ , ver-



hältnissmässig wenig CsCl, LiCl, Spuren  $\text{SrCl}_2$ ); die Soolmutterlauge von Dürkheim oder Nauheim, ferner Pottasche, die Salpetermutterlauge, wenn bei der Darstellung des Salpeters die Aschensalze von der Rübenmelasse oder KCl aus Stassfurter Carnallit verwandt wurden. Nach Feit und Kubierschky (Ch. Z. 16. 335; Ch. C. 1892. [1] 585), sowie Erdmann (A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 668) ist auch Carnallit selbst als Ausgangsmaterial verwendbar.

Trennung des Cs und Rb von den anderen Alkalimetallen. Die Methode von Bunsen (A. 122. 347; J. 1862. 118; A. 125. 367; J. 1863. 195) beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Pt-Doppelsalze von Rb, Cs, K und Na. Natriumplatinchlorid ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die Löslichkeit der Platinchloriddoppelsalze bei den anderen Alkalimetallen ist bei verschiedenen T.:

T.	K-Salz	Rb-Salz	Cs-Salz	T.	K-Salz	Rb-Salz	Cs-Salz
0°	0,74	0,134	0,024	60°	2,64	0,253	0,213
10	0,90	0,154	0,050	70	3,19	0,329	0,251
20	1,12	0,141	0,079	80	3,79	0,417	0,291
30	1,41	0,145	0,110	90	4,45	0,521	0,332
40	1,76	0,166	0,142	100	5,13	0,634	0,377
50	2,17	0,203	0,177				

Bei der Fällung von K-, Rb- und Cs-haltigen Salzlsgn. mit  $\text{PtCl}_4$  werden nun, auch wenn man eine zur Fällung des Rb und Cs nicht ausreichende Menge  $\text{PtCl}_4$  anwendet, stets K-haltige Niederschläge erhalten. Kocht man aber die Niederschläge längere Zeit mit der Salzlsg., so setzt sich  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit RbCl und CsCl in  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$  und gelöst bleibendes KCl um. Die Doppelsalze werden nach dem Abfiltriren durch Erhitzen im H-Strom in RbCl und CsCl, sowie Pt-Metall zerlegt.

Auf dieser Grundlage beruhen mehrere Methoden, Rb und Cs zu trennen. Man verfährt nach Bunsen (bei der Darstellung aus Lepidolithrückständen) folgendermassen: 1 kg Rückstände werden in 2,5 kg  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit einer kalten Lsg. von 30 g Pt in Königswasser gefällt, wodurch ein Theil des vorhandenen Rb, Cs und K abgeschieden wird. Der Niederschlag wird von der Salzlsg. abgegossen und oftmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgekocht, bis die Farbe der Auszüge von Gelbroth in Hellgelb übergegangen ist. Die zum Auskochen benutzten Wässer werden in die vom Niederschlag dekantirte Salzlsg. gegossen; es entsteht dadurch eine zweite Fällung von Platindoppelsalzen, die wie die erste behandelt wird etc. Die ausgekochten Niederschläge werden nun vereinigt und durch Erhitzen im H-Strom in die Chloride übergeführt. Diese werden so oft der beschriebenen Behandlung unterworfen, bis das Spektroskop in dem Niederschläge kein K mehr anzeigt. (Modifikation von Lefébvre, C. r. 55. 430; J. 1862. 117). Schrötter (J. pr. 93. 2075; J. 1864. 186) fällt mit einer kaltes. Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und dampft ein, bis KCl auskryst. (dabei setzt sich  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit dem noch in der Lsg. befindlichen RbCl und CsCl um). Ganz K-frei wird der Niederschlag auch hierbei nicht erhalten, da  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in KCl-Lsg. schwerer lösl. ist als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Heintz (J. pr. 87. 310) fällt die

kochend-heisse, verd. Salzlsg. unvollständig mit  $\text{PtCl}_4$ , erh. die Flüss. 4 bis 6 Stunden im Dampfbade unter Ersetzung des verdampfenden  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft dann bis fast zur Trockne ein; aus dem Rückstand zieht man mit der gerade erforderlichen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  die Chloride aus. Ist der Auszug des Niederschlages mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  rothgelb gefärbt so enthält der Niederschlag K; in diesem Falle ist aber in der Mutterlauge kaum noch Rb und Cs enthalten. In ähnlicher Weise behandelt Heintz Nauheimer Mutterlauge (A. 134. 129; J. 1865. 169). In den Abfalllaugen von der Verarbeitung des Carnallits auf KCl reichern sich Rb (auch Cs) an und scheiden sich beim Konzentriren als Doppelverbindungen mit  $\text{MgCl}_2$ , die Rb- und Cs-Carnallite,  $\text{RbCl}, \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CsCl}, \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , die in  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. schwerlös. sind, ab. Durch mehrfach wiederholte fraktionirte Krystallisation wird ein Rb-reicher (auch das Cs enthaltender) Carnallit gewonnen, aus dessen Lsg. mittelst  $\text{SnCl}_4$  Rb und Cs gefällt und nach einer der unten angegebenen Methoden von einander getrennt werden (Feit und Kubiarschky, Ch. Z. 16. 335; Ch. C. 1892. [1] 585; Erdmann, A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 668). Eine vollständigere Trennung des Rb von K wird nach Erdmann (l. c.) erzielt, indem man  $\text{RbJCl}_4$  (s. dieses) bereitet, das in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlös. ist und beim Erhitzen in  $\text{RbCl}$  übergeht. Auch wird empfohlen, Rb-Eisenalaun darzustellen, der durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren K-frei erhalten wird. Ueber die Verarbeitung des Dürkheimer Wasser auf CsCl und RbCl siehe Böttger (A. 128. 243; J. pr. 91. 126; J. 1864. 188; Gmelin-Kraut II. 1. 115), der Mutterlauge von der Salpeterfabrikation siehe Lefebvre (C. r. 55. 430; J. pr. 88. 84; J. 1862. 117); Pfeiffer (A. Ph. 150. 97); Stolba (J. pr. 99. 49; J. 1866. 151).

Eine andere Methode der Abscheidung des Rb und Cs von K beruht auf der ungleichen Löslichkeit ihrer Alaune (nach der allgemeinen Formel  $\text{R}_3\text{Al}_2[\text{SO}_4]_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt). Die Löslichkeit des Cäsiumalauns ist 0,619, des Rubidiumalauns 2,27, des Kaliumalauns 13,5 bei  $17^\circ$  (Redtenbacher, J. pr. 94. 442; J. 1865. 704; siehe auch Godeffroy, A. 181. 176). Nach Setterberg sind die Alaune von Rb und Cs in der Lsg. von Kaliumalaun unlösl., so dass aus einer Lsg. aller drei Alaune bei einer bestimmten Konzentration und T. ( $20^\circ$  Bé. und  $45^\circ$ ) aller Rubidium- und Cäsiumalaun auskryst., während fast aller Kaliumalaun in Lsg. bleibt.

Trennung des Rb von Cs. In entsprechender Weise, wie mittelst  $\text{PtCl}_4$  Rb und Cs zusammen von K getrennt werden, kann man auch Cs von Rb scheiden, da  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$  noch schwieriger in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist als  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$ . Der Unterschied in der Löslichkeit beider Doppelverbindungen ist aber immerhin so gering, dass mit dieser Trennung stets ein beträchtlicher Cs-Verlust verbunden ist. Brauchbarer sind die folgenden Methoden:

1. Bei oftmaligem (20- bis 30maligem) Auskochen der Karbonate von Rb und Cs mit absolutem Alk. wird nach Bunsen (A. 122. 353) nur Cäsiumkarbonat gelöst, doch scheint auch etwas Rb als Cäsium-rubidiumkarbonat in Lsg. zu gehen.

2. Die (aus den Sulfaten dargestellten) Hydroxyde werden durch Eindampfen mit Ammoniumkarbonat zum Theil in Karbonate über-



geführt; absoluter Alk. nimmt aus dem Gemenge nur CsOH auf, während Cs-haltiges Rubidiumkarbonat zurückbleibt. Das Verfahren ist etwa 5mal zu wiederholen (Bunsen).

3. Rubidiumbitartrat (aus Rubidiumkarbonat und dem doppelten Aequivalent Weinsäure) ist schwerer lösl. als Cäsiumbitartrat und kryst. deswegen aus der Lsg. beider zuerst. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Konzentriren Kryst. ab, welche Rb und Cs enthalten; nach deren Entfernung und weiterem Eindampfen erhält man ebensolche, aber Cs-reichere Krystallisationen, zuletzt Cäsiumbitartrat allein (Allen, J. pr. 88. 81; siehe auch Lecocq de Boisbaudran, Bl. [2] 17. 551). Bunsen verfährt ähnlich, zersetzt aber die Karbonate mit nur so viel Weinsäure, dass neutrales Cäsiumtartrat und Rubidiumbitartrat entstehen. Den beim Eindampfen der Lsg. erhaltenen Rückstand setzt man auf einem Filter feuchter Luft aus, wo alsdann das zerfliessliche Cäsiumtartrat abtropft, das Rubidiumbitartrat auf dem Filter bleibt.

4. Man führt die Rb- und Cs-Verbindungen in die Alaune über und trennt diese wie oben angegeben (Redtenbacher l. c., Wartha, J. pr. 99. 90; J. 1866. 191; Stolba, Ch. C. 1879. 564; Setterberg, A. 211. 100).

5. Die Lsgn. der Chloride, mit starker HCl angesäuert, geben mit  $\text{SnCl}_4$  eine Fällung von  $2\text{CsCl}, \text{SnCl}_4$ . Da indessen auch die Doppelverbindungen von  $\text{RbCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{SnCl}_4$  in stark saurer Lsg. schwer lösl. sind, ausserdem beim Glühen der Niederschläge sich leicht  $\text{CsCl}$  verflüchtigt, so ist die Methode wenig empfehlenswerth (Sharples, Am. [2] 47. 178; Z. [2] 5. 407; siehe auch Stolba, D. 197. 336; 198. 225; J. 1866. 151; J. 1870. 307, 985; siehe auch Godeffroy, A. 181. 176).

6.  $\text{SbCl}_3$  fällt die salzsaure Lsg. der Cs-Salze unter Bildung des Doppelsalzes  $\text{SbCl}_3, \text{CsCl}$ , die Rb-Salze dagegen nicht (Godeffroy, B. 7. 375; 8. 9; A. 181. 176).  $\text{SbCl}_3, \text{CsCl}$  wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CsCl}$  und  $\text{SbOCl}$  zerlegt. Muthmann, B. 26. 1019, 1425; Ch. C. 1893. [2] 13. 254) wendet bei der Reindarstellung von Rb-Salzen aus unreinem  $\text{RbCl}$  die Methoden 5 und 6 nach einander an.

**Darstellung des Rb-Metalls.** Durch Glühen von Rubidiumbitartrat mit Kohle und Dest. wie bei K (Bunsen, Setterberg, A. 211. 100). Geschmolzenes  $\text{RbCl}$  wird durch den galvanischen Strom zerlegt, das am negativen Pol (Eisendraht) abgeschiedene Rb steigt an die Oberfläche und verbrennt mit röthlichem Lichte. Wird die Verbrennung verhindert, so löst sich das Metall in  $\text{RbCl}$  unter Bildung eines blauen Subchlorürs. Mg-Metall reduzirt sowohl  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  als auch  $\text{Rb(OH)}$ , aber bei etwas höherer T. als  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; Rb scheidet sich als blanker Spiegel ab (Cl. Winkler, B. 23. 51). Beketoff (Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 1888. 363; B. 21. 424c) bewirkt die Reduktion von  $\text{RbOH}$  durch Al nach:  $4\text{RbOH} + 2\text{Al} = \text{Rb}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Rb} + 2\text{H}$ .  $\text{RbOH}$  wird in eisernen Cylindern mit Al zur hellen Rothglut erh. und der sich entwickelnde Dampf in einen Glasbehälter geleitet, wo er sich zu glänzendem Metall verdichtet. Ausbeute 66% der theoretischen Menge.

**Eigenschaften.** Glänzendes silberweisses Metall, mit einem Stich ins Gelbliche. Bei  $-10^\circ$  weich wie Wachs. S.  $38,5^\circ$ , verwandelt

sich schon unterhalb Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich ins Grünliche zeigt (Bunsen). SG. etwa 1,52. Das Metall verändert sich unter Petroleum schnell, man bewahrt es deswegen am besten in einer H-Atmosphäre auf (Setterberg l. c.). Das Rubidiumamalgam verhält sich dem Kaliumamalgam gegenüber stark elektropositiv (Bunsen).

Rb ist einwertig. AG. nach den Bestimmungen von Bunsen (P. A. 113. 339; 115. 584; Fr. 1. 136), Piccard (J. pr. 86. 454; Fr. 1. 519), Godeffroy (A. 181. 189; J. 1876. 226; Fr. 18. 130), neu berechnet von Lothar-Meyer und Seubert (Atomgew. 1883) = 85,2 (bezogen auf H = 1). RbCl wurde in AgCl übergeführt und der Cl-Gehalt bestimmt.

Charakteristik der Verbindungen. Die Rb-Salze sind farblos (wenn nicht die Säure farbig), mit denen des K isomorph und leichter flüchtig als diese. Sie sind in H<sub>2</sub>O meist lösl.; zu den schwer lösl. gehören: Rubidiumperchlorat, Rb<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Rubidiumbitartrat, RbCl, SnCl<sub>4</sub>. Silicowolframsäure (Silicoduodeciwolframsäure SiW<sub>12</sub>O<sub>42</sub>H<sub>8</sub>) gibt einen weissen Niederschlag. Phosphormolybdänsäure und Pikrinsäure einen gelben. Die Alaune Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> und Rb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> sind in H<sub>2</sub>O schwieriger lösl. als die Kaliumalaune. Die Salze färben die Flamme violett, das Spectrum zeigt zwei charakteristische Linien im Violett, Rb<sub>α</sub> und Rb<sub>β</sub>, zwei weniger intensive im äussersten Dunkelroth, jenseits der Fraunhofer'schen Linie A (Rb<sub>δ</sub> und Rb<sub>γ</sub>), eine fünfte (Rb<sub>ε</sub>) im Orange, zahlreiche schwächere Linien in Orange, Gelb und Grün.

## Rubidium und Sauerstoff.

**Rubidiumoxyd** Rb<sub>2</sub>O; MG. 186,36; 100 Thle. enthalten 91,44 Rb, 8,56 O. Das Metall überzieht sich an der Luft mit einer blaugrauen Haut von Suboxyd, entzündet sich weit leichter als K und verbrennt wahrscheinlich zu einem Superoxyd. Beketoff (Bl. de l'Acad. de St. Petersb. [NS] 1. 117; Ch. C. 1889. [2] 245; Ch. C. 1890. [1] 308) erhielt aus dem Verbrennungsprodukt beim Zusammenschmelzen mit Rb im Silbertiegel in einer N-Atmosphäre eine Masse, die mit H<sub>2</sub>O kein Gas entwickelte, also wohl Rb<sub>2</sub>O war. Bildungswärme: Rb<sub>2</sub> + O = Rb<sub>2</sub>O = + 94900 cal.

**Rubidiumhydroxyd** RbOH; MG. 102,16; 100 Thle. enthalten 83,40 Rb, 15,62 O, 0,98 H. Rb, auf H<sub>2</sub>O geworfen, zersetzt dasselbe, der H entzündet sich. Man stellt das Hydrat durch Fällung der Lsg. von Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Barytwasser dar; die Lsg. wird in einer silbernen Schale verdampft. Graulichweisse, spröde Masse von splitterigem Bruch, ohne deutlich krystallisches Gefüge. Schmilzt noch unter Rothglühhitze und verflüchtigt sich in der Bunsen'schen Gasflamme vollständig. Löst sich in H<sub>2</sub>O unter starker Wärmeentwicklung zu einem Syrup, der alkalisch schmeckt und reagirt. An der Luft zerfliesslich, zieht CO<sub>2</sub> an. Auch in Alk. lösl. (Bunsen). Wärmetönung bei der Bildung aus Rb<sub>2</sub> + O + H<sub>2</sub>O = + 164800 cal., aus Rb<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = + 69900 cal., aus Rb + H<sub>2</sub>O = + 96400 cal. (Beketoff, Journ. d. russ. chem.-phys.



Gesellsch. 1888. 363, 1568; B. 21. 424e). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g RbOH in 100 g  $H_2O$  0,360°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 36,9 (Raoult, C. r. 97. 941; Ch. C. 1883. 785).

### Rubidium und Chlor.

**Rubidiumchlorid**  $RbCl$ ; MG. 120,57; 100 Thle. enthalten 70,66 Rb, 29,34 Cl. Rb vereinigt sich mit Cl unter Feuererscheinung. Aus der mit HCl neutralisirten Lsg. von RbOH kryst. glasglänzende Würfel. Zur Darstellung empfiehlt Erdmann (A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 668), Rubidumeisenalaun mit gebranntem Marmor und  $NH_4Cl$  im Volhard'schen Gasofen zusammenzuschmelzen. Luftbeständig, beim Erhitzen dekrepitirend, schmilzt bei beginnender Glühhitze und verdampft in der Flamme vollständig. Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Flamme, die von  $NaCl = 1$  gesetzt, 2,183. SG. 2,20 (Clarke). Löslichkeit bei 1° 76,38, bei 7° 82,89. Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,176$ , Molekularrefraktion ( $\mu.M$ ) = 21,3 (Doumer, C. r. 110. 41).  $RbCl$  kryst. mit den Chloriden vieler Schwermetalle zusammen. Dargestellt sind von Godeffroy (A. Ph. [3] 12. 47; 9. 343; B. 8. 9; 11. 344), Wheeler u. A. die folgenden:

**$6RbCl, Fe_2Cl_6$** , gelbrothe, rhombische Kryst., in  $H_2O$  sehr lösl. durch HCl gefällt. In Alk. und Ae. unlösl.; beim Kochen unter Ausscheidung von  $Fe_2(OH)_6$  zersetzt. Viel beständiger als das entsprechende K-Salz.

**$2AsCl_3, 3RbCl$** , hellgelb, hexagonal (rhomboëdrisch?). Beim Umkrystallisiren aus  $H_2O$  oder verd. Säuren entsteht die Oxychloridverbindung  **$As_2O_3, RbCl$**  (Wheeler, Sill. [3] 46. 88; Ch. C. 1893. [2] 560),

**$SbCl_3, 6RbCl$** ,

**$7SbCl_3, 16RbCl$** ,

**$10SbCl_3, 23RbCl$** ,

**$3SbCl_3, 5RbCl$**  (Remsen), nach Wheeler zusammengesetzt:

**$2SbCl_3, 3RbCl$** , hellgelbe Kryst.,

**$SbCl_3, RbCl$** , farblose, monokline Kryst.,

**$2SbCl_3, RbCl + H_2O$** , monoklin (Remsen und Saunders, Am. 14. 152; Ch. C. 1892. [1] 693; Wheeler, Sill. [3] 46. 269),

**$BiCl_3, 6RbCl$** ,

**$BiCl_3, 3RbCl$** , krystallinischer Niederschlag, wird durch  $H_2O$  in  $BiOCl$  und  $RbCl$  zersetzt,

**$BiCl_3, RbCl + 4H_2O$**  (Remsen l. c.),

**$MgCl_2, RbCl + 6H_2O$**  (Feit und Kubierschky, Ch. Z. 16. 335),

**$ZnCl_2, 2RbCl$** ,

**$CdCl_2, 2RbCl$** , nicht krystallisch; ist  $CdCl_2$  im Ueberschuss, so kryst.  **$(CdCl_2, RbCl)_6 + 3H_2O$**  in seidenglänzenden, harten Nadeln. Aus der Mutterlauge kryst. Prismen von  **$(CdCl_2, RbCl)_4 + H_2O$** ,

**$2PbCl_2, RbCl$** , kleine, prismatische Kryst.,

**$PbCl_2, 2RbCl + 0,5H_2O$** , farblose, dünne Prismen (Wells, Z. f. anorg. Ch. 4. 128; Ch. C. 1893. [2] 23),

**$HgCl_2, 2RbCl$** , nadelförmige Kryst., aus der Lsg. durch HCl gefällt,

**$HgCl_2, 2RbCl + 2H_2O$** , Prismen, aus der Lsg. kryst.,

$2\text{HgCl}_2, \text{RbCl}$ , seidenglänzende Nadeln, beim Erhitzen auf  $150^\circ$  in  $4\text{HgCl}_2, \text{RbCl}$  übergehend.

$\text{MnCl}_2, 2\text{RbCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , blassrosenroth, wird durch  $\text{HCl}$  gefällt (Godeffroy). Saunders (Am. 14. 127; Ch. C. 1892. [1] 692) konnte nur das Doppelsalz  $\text{MnCl}_2, 2\text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ , triklin kryst., erhalten.

$\text{AuCl}_3, \text{RbCl}$ , goldgelber Niederschlag, durch Fällen der Lsg. mit  $\text{HCl}$  erhalten, aus der Lsg. in goldgelben, monoklinen Prismen kryst. Isomorph mit der entsprechenden Cs-Verbindung. Beim Erhitzen schmilzt es und gibt ein röthlichbraunes Rubidiumgoldchlorür (Godeffroy, Wells, Am. Sill. 46. 157; Ch. C. 1892. [2] 508).

$\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  siehe bei Darstellung der Rb-Verbindungen.

**Rubidiumchlorat**  $\text{RbClO}_3$ . Durch Umsetzung von  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  erhalten. Weisse, luftbeständige Säulen von salzig-kühlendem Geschmack. Löslichkeit bei:

4,7	13	18,2	$19^\circ$
2,8	3,9	4,9	5,1 (Reissig).

**Rubidiumperchlorat**  $\text{RbClO}_4$ . Durch  $\text{HClO}_4$  aus Rb-Salzlsgn. gefällt. Mikroskopische Kryst. des rhombischen Systems. Geschmack schwach salzig; schmilzt beim Erhitzen leicht und zerfällt in schwächster Glühhitze in  $\text{RbCl}$  und  $\text{O}$ . Bei  $21,3^\circ$  in 92,1 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Lougainine, A. 121. 123; J. 1861. 181).

## Rubidium und Brom.

**Rubidiumbromid**  $\text{RbBr}$ ; MG. 164,95; 100 Thle. enthalten 51,65 Rb, 48,35 Br. Rb vereinigt sich mit Br wie mit Cl unter Feuererscheinung (Bunsen).  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -Lsg., mit  $\text{HBr}$  neutralisirt, gibt glänzende, luftbeständige Würfel von salzigem Geschmack. SG. 2,78 (Clarke). In  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeabsorption lösl. Löslichkeit bei  $5^\circ$  98, bei  $16^\circ$  104,8 (Reissig, A. 127. 33; J. 1863. 186).

**Doppelsalze.**  $2\text{AsBr}_3, 3\text{RbBr}$ , bernsteingelb, hexagonal (rhomboedrisch?), isomorph mit  $2\text{AsCl}_3, 3\text{RbCl}$ . Beim Umkrystallisiren aus  $\text{H}_2\text{O}$  oder verd. Säuren bildet sich  $\text{RbBr}, \text{As}_2\text{O}_3$ , hexagonal (?).

$2\text{SbBr}_3, 3\text{RbBr}$ ,

$10\text{SbBr}_3, 23\text{RbBr}$  (?) (Wheeler, Sill. [3] 46. 88, 269; Ch. C. 1893. [2] 560),

$2\text{PbBr}_2, \text{RbBr}$ , quadratische Tafeln,

$\text{PbBr}_2, 2\text{RbBr} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ , farblose, dünne Prismen (Wells, Z. f. anorg. Ch. 4. 128; Ch. C. 1893. [2] 23).

$\text{AuBr}, \text{RbBr}$ , dunkelroth, monokline Prismen, isomorph mit der entsprechenden Cs-Verbindung (Wells, Wheeler etc., Sill. 46. 157; Ch. C. 1892. [2] 508),

$\text{RbBr}_3, \text{RbClBr}_2, \text{RbCl}_2\text{Br}$  durch Auflösen von  $\text{RbBr}$  und  $\text{RbCl}$  in der erforderlichen Menge des Halogens in der Wärme und darauffolgendes Abkühlen erhalten. Kryst. alle monoklin. Werden durch



Alk. zerlegt. In der Hitze leichter zersetzlich als die entsprechenden Cs-Verbindungen (Wells, Am. Sill. [3] 43. 475; Ch. C. 1892. [2] 151).

### Rubidium und Jod.

**Rubidiumjodid**  $\text{RbJ}$ ; MG. 211,73; 100 Thle. enthalten 40,24 Rb, 59,76 J. Rb verhält sich gegen J ebenso wie gegen Cl.  $\text{HJ}$  und  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  geben bei der Neutralisation glänzende Würfel. Nach Erdmann (A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 670) lässt man auf die Lsg. von Rb-Alaun  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (auch  $\text{Ba}[\text{OH}]_2$  oder  $\text{Sr}[\text{OH}]_2$ ) und  $\text{CaJ}_2$  einwirken:  

$$2\text{RbAl}(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaJ}_2 = 2\text{RbJ} + 4\text{CaSO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$$
 Luftbeständig, Geschmack scharf salzig. SG. 3,02 (Clarke), 3,447 (Erdmann). Löslichkeit bei  $6,9^\circ$  137,5, bei  $17,4^\circ$  152. Brechungskoeffizient 1,6262, Molekularrefraktion 38,45 (Erdmann). — Ist als Ersatz für KJ in der Medizin empfohlen worden.

**Doppelsalze.**  $3\text{AsJ}_3, 3\text{RbJ}$ , dunkelroth; kryst. hexagonal (rhomboedrisch?), isomorph mit  $2\text{AsCl}_3, 3\text{RbCl}$ . Beim Umkrystallisiren aus  $\text{H}_2\text{O}$  oder verd. Säuren entsteht das Oxyjodid  $\text{RbJ}, \text{As}_2\text{O}_3$  (kryst. hexagonal?).

$2\text{SbJ}_3, 3\text{RbJ}$  (Wheeler, Sill. [3] 46. 88, 269; Ch. C. 1892. [2] 560).

$\text{AgJ}, 2\text{RbJ}$ , weiss, rhombisch, isomorph mit  $\text{AgCl}, 2\text{CsCl}$  (Wells, Wheeler etc., Sill. 46. 155; Ch. C. 1892. [2] 509).

$\text{PbJ}_2, \text{RbJ} + 2\text{H}_2\text{O}$ , haarähnliche Prismen, von blassgelber Farbe. Verliert an der Luft sehr schnell Krystallwasser und nimmt Orangefarbe an (wahrscheinlich bildet sich ein Monohydrat), nach und nach wird unter Verlust des übrigen  $\text{H}_2\text{O}$  die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt (Wells, Z. f. anorg. Ch. 4. 128; Ch. C. 1893. [2] 23).

Ein **Jodrubidiumquecksilberchlorid** erhielt Erdmann (l. c.) in glänzenden, schwefelgelben Prismen.  $\text{H}_2\text{O}$  spaltet dasselbe in die Komponenten.

$\text{RbJ}_3$ ,

$\text{RbBr}_2\text{J}$ ,

$\text{RbCl}_2\text{J}$ ,

$\text{RbClBrJ}$  entstehen in entsprechender Weise wie  $\text{RbBr}_3, \text{RbClBr}_2$  etc. Monoklin; in Alk. ohne Zersetzung lösl., sonst weniger beständig als die entsprechenden Cs-Verbindungen (Wells, Wheeler und Penfield, Sill. [3] 43. 475; Ch. C. 1892. [2] 151; Z. f. anorg. Chem. 1. 442).

$\text{RbCl}_2\text{J}$  bildet sich beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von  $\text{RbJ}$  oder eine Lsg. von J und  $\text{RbCl}$ .  $\text{RbJ}$ -Lsg. nimmt beim Sättigen mit Cl eine goldgelbe Farbe an und erstarrt beim Abkühlen zu einer aus gelben Blättchen bestehenden Krystallmasse; monoklin. In  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$  ziemlich llösl., schwerlösl. in  $\text{HCl}$ , gibt mit  $\text{NH}_3$  Jodstickstoff, ist ein energisches Oxydationsmittel und wirkt desinfizierend; löst Au und Pt (Erdmann l. c.; Wells und Wheeler, Sill. [3] 44. 42; Ch. C. 1892. [2] 349; Z. f. anorg. Ch. 2. 255).

**Rubidiumjodate.** Normales Rubidiumjodat  $\text{RbJO}_3$  entsteht bei Einwirkung von 1 Mol.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{J}_2\text{O}_5$  als sandiger Niederschlag oder krystallinische Krusten. Löslichkeit bei  $23^\circ = 2,1$ .

**Saures Rubidiumjodat**  $\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$  fällt beim Mischen heisser Lsgn. von  $\text{RbCl}$  und  $\text{J}_2\text{O}_5$  als krystallinisches Pulver aus. In  $\text{H}_2\text{O}$  nur wenig und unter Zersetzung lösl.

$\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  erhalten durch Vermischen der Lsgn. von  $\text{RbJO}_3$  und  $\text{J}_2\text{O}_5$  oder durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf eine Lsg. von  $\text{RbJO}_3$ .

$\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$  ist Zersetzungsprodukt von  $\text{RbCl}_4\text{J}$  beim Liegen an der Luft; grosse, farblose Säulen, monoklin. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine konz. Lsg. von  $\text{RbOH}$  mit einer konz. wässerigen Lsg. von  $\text{JCl}_3$  vermischt wird, dabei treten anfangs dünne Nadeln der Verbindung:  $3\text{RbCl} \cdot 2\text{HJO}_3$  auf, die auch aus den konz. Lsgn. von Rubidiumkarbonat und  $\text{RbCl}_4\text{J}$  erhalten wird (Wheeler und Penfield, Sill. [3] 46. 123; Ch. C. 1892. [2] 506).

## Rubidium und Schwefel.

**Rubidiumsulfid.**  $\text{Rb}$  verbrennt im S-Dampfe mit lebhaftem Feuer (Bunsen).

**Rubidiumsulfat**  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ; MG. 266,22; 100 Thle. enthalten 64,01  $\text{Rb}$ , 12,01  $\text{S}$ , 23,98  $\text{O}$ . Darstellung durch Neutralisation von  $\text{RbOH}$  oder  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man fällt eine heisse Lsg. von  $\text{Rb}$ -Eisenalaun mit Kalkmilch, entfernt den noch in Lsg. gebliebenen Kalk mit  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und neutralisirt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Erdmann, A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 668). Grosse, harte, glasglänzende Kryst. des rhombischen Systems, isomorph mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , auch von ähnlichem Geschmack. Luftbeständig. Dekrepitirt beim Erhitzen, schmilzt in Weissglühhitze und verflüchtigt sich bei noch höherer T. Löslichkeit bei  $10^\circ 42,4$  (Bunsen), bei gewöhnlicher T. 34,4 (Erdmann), 1 Mol. lösl. in 40,9  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$ , in 21,3  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $49^\circ$  (Etard, C. r. 106. 740; Ch. C. 1888. 572). Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,164$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 43,7 (Doumer, C. r. 110. 41).

$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kryst. aus der Lsg. von Gips in konz.  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ -Lsg. in sternförmig gruppirt, durchsichtigen Nadeln (Ditte, B. 10. 234).

Mit den Sulfaten von  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  und  $\text{Cd}$  vereinigt sich  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  zu Doppelsalzen der Klasse  $\text{R}_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}'_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Bunsen und Kirchhoff, P. A. 113. 337; J. 1861. 180). Sie kryst. meist monoklin; der Habitus ist tafelförmig, selten prismatisch (Perrot, A. ph. nat. Genève. 25. 669; Ch. C. 1891. [2] 522). Ueber die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und den optischen Konstanten s. Perrot (l. c. 29. 121; Ch. C. 1893. [1] 556).

$\text{Rb}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Rubidiumalaun kryst. wie Kaliumalaun. SG. 1,890 bei  $20^\circ$ , des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien 2,797. S.  $105^\circ$ , Brechungsindex 1,4565 bei 20 bis  $23^\circ$ . Zersetzt sich beim Entwässern unter Vergrösserung des Molekularvolums (Pettersson, B. 9. 1563).



Löslichkeit bei:

0	10	17	25	35	50	65	80°
0,71	1,09	1,42	1,85	2,67	4,98	9,63	21,60

(Setterberg, A. 211. 100).

**Rb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + 24H<sub>2</sub>O**, Rubidium-eisenalaun wird durch Vermischen von Ferrisulfat-Lsg. (SG. 1,5) mit heisser ges. Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. dargestellt. SG. 1,920. Brechungsexponent 1,4823 bei 21 bis 22°. Molekularrefraktion 135,63.

**Rb<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + 24H<sub>2</sub>O**, Rubidiumchromalaun, violette Octaëder, in H<sub>2</sub>O schwerlöst., die Lsg. färbt sich beim Kochen grün (Erdmann, A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 668). SG. 1,968 bei 18° (Petterson).

**Saures Rubidiumsulfat RbHSO<sub>4</sub>**. Die Lsg. von Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zur Trockne verdampft und gegläht, gibt einen krystallisch erstarrenden Rückstand, welcher bei hoher T. die Hälfte der Säure verliert. Seine Zusammensetzung ist demnach Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (siehe unten). Aus der Lsg. in H<sub>2</sub>O kryst. RbHSO<sub>4</sub> in kurzen, rhombischen Prismen (Bunsen).

**Rubidiumoctosulfat Rb<sub>2</sub>O, 8SO<sub>3</sub>**. Aus SO<sub>3</sub> und Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie Kaliumoctosulfat erhalten. Prismen von anscheinend rechtwinkeligem Querschnitt. Beim Erhitzen entweichen 6SO<sub>3</sub> und es bleibt Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Weber, B. 17. 2499).

**Rubidiumdithionat Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>** wird durch doppelte Umsetzung aus dem Ba-Salz erhalten; harte, glasglänzende Prismen des hexagonalen Systems, isomorph mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Piccard, J. pr. 86. 456; Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 662).

**Rb<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O**, feine, weisse Krystallnadelchen, die erst bei höherer T. SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O abgeben und ein Gemenge von Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und BaSO<sub>4</sub> hinterlassen (Bodländer, Ch. Z. 14. 1140; Ch. C. 1890. [2] 617).

## Rubidium und Stickstoff.

**Rubidumnitrat RbNO<sub>3</sub>**; MG. 147,09; 100 Thle. enthalten 57,93 Rb, 9,52 N, 32,55 O. Kryst. aus der Lsg. (durch Neutralisation von Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit HNO<sub>3</sub> etc. erhalten) beim raschen Abkühlen in langen Nadeln, bei langsamer Krystallisation in dihexagonalen Säulen. Verknistert beim starken Erhitzen und schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer wasserhellen Flüss., die beim Erkalten strahlig krystallisch erstarrt, beim stärkeren Erhitzen O verliert und zu Nitrit wird, das indessen mit Oxyd gemengt ist. Löslichkeit bei 0° 20,1, bei 10° 435 (Schultz, Z. [2] 5. 531; J. 1869. 229).

Rauchende Salpetersäure löst RbNO<sub>3</sub>; aus der Lsg. kryst. RbNO<sub>3</sub>, 5HNO<sub>3</sub> (Ditte, C. r. 89. 576; Ch. C. 1879. 722; B. 12. 2269).

## Rubidium und Kohlenstoff.

**Rubidiumkarbonat Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**; MG. 230,25; 100 Thle. enthalten 73,83 Rb, 5,38 C, 20,79 O. Man verdampft die durch Zersetzung von Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub> erhaltene Lsg. von RbOH mit Ammoniumkarbonat

zur Trockne, behandelt den Rückstand mit  $H_2O$  und verdampft. Es scheiden sich undeutliche Kryst. oder Krystallkrusten von gewässertem Salz ab, die beim stärkeren Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und eine weisse Masse hinterlassen. Dieselbe schmilzt bei  $837^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 125), zerfliesst in feuchter Luft und löst sich in  $H_2O$  unter bedeutender Erwärmung. Die Lsg. reagirt stark alkalisch.  $0,74 Rb_2CO_3$  lösen sich in 100 Alk. (Bunsen). Grandeau führt  $RbCl$  durch Erhitzen mit  $HNO_3$  in  $RbNO_3$  über und glüht dieses mit Oxalsäure und einer kleinen Menge Weinsäure; die verkohlte Masse gibt an  $H_2O$   $Rb_2CO_3$  ab.

**Saures Rubidiumkarbonat**  $RbHCO_3$ . Bildet sich aus dem neutralen Salz bei längerem Verweilen in einer  $CO_2$ -Atmosphäre. Die Lsg., über  $H_2SO_4$  verdunstet, gibt luftbeständige, glasglänzende Prismen, die nur schwach alkalisch reagiren und kühlend, salpeterähnlich schmecken. Sowohl das trockene Salz, wie die Lsg. verlieren an der Luft die Hälfte der  $CO_2$ .

**Rubidiumcyanid**  $RbCN$ . Aus dem Gemisch der alkoholischen Lsgn. von  $HCN$  und von  $RbOH$  kryst. es in Würfeln; die Lsg. zersetzt sich sehr.

## Rubidium und Bor.

**Rubidiumborat**  $Rb_3B_4O_7$  wurde durch Einwirkung von alkoholischer  $H_3BO_3$ -Lsg. auf alkoholische  $RbOH$ -Lsg. als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten.

$Rb_2Br_4O_7 + 6H_2O$ . Die Lsgn. von 2 Mol.  $H_3BO_3$  und 1 Mol.  $Rb_2CO_3$ , siedend vermisch, geben beim Abkühlen rhombische, luftbeständige Kryst. In heissem  $H_2O$  leichter lösl. als in kaltem (Reissig, A. 127. 33; J. 1863. 186; Reissig und Reischle, Z. f. anorg. Ch. 4. 166; Ch. C. 1893. [2] 355).

**Rubidiumborfluorid**  $RbBF_4$  wird durch Borfluorwasserstoffsäure aus  $Rb$ -Salzen gefällt, 0,55 Thle. lösen sich in 100 Thln.  $H_2O$  bei  $20^\circ$ , 1 Thl. bei  $100^\circ$  (Godeffroy, B. 9. 1363).

$Rb_3SiF_6$  wird durch Siliciumfluorwasserstoffsäure als opalisirende, durchscheinende Masse aus  $Rb$ -Salzen gefällt.

## Rubidium und Kobalt.

**Rubidiumkobaltnitrit**  $Rb_3Co(NO_2)_6$  wird aus  $Rb$ -Salzen durch Natriumkobaltnitrit gefällt. Eines der am schwersten lösl.  $Rb$ -Salze.

## Rubidium und Chrom.

**Rubidiumchromat**  $Rb_2CrO_4$ .  $CrO_3$ , mit  $Rb_2CO_3$  neutralisirt, und  $Cr_2O_3$ , mit  $RbNO_3$  an der Luft geschmolzen, geben gelbe, rhombische Kryst. dieses Salzes (Piccard, J. pr. 86. 445).

**Rubidiumdichromat**  $Rb_2Cr_2O_7$ , sehr kleine Kryst. (Grandeau, A. ch. [3] 67. 227).



### Rubidium und Molybdän.

**Rubidiummolybdat.** Die Schmelze von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit überschüssiger Molybdänsäure, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, gibt sechsseitige Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Rb}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $= 3\text{Rb}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Delafontaine, N. A. ph. nat. 30. 233; Jörgensen, Gmelin-Kraut II. 2. 216).

### Rubidium und Wolfram.

**Rubidiumsilicowolframat**  $\text{Rb}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}$ . Aus  $\text{RbCl}$ -Lsg. durch Silicowolframsäure (Silicoduodeciwolframsäure) als weisses, krystallinisches Pulver gefällt. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwerlösl.; Löslichkeit bei  $20^\circ$  0,69, bei  $100^\circ$  5,06. In Alk. unlösl., in  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, in  $\text{NH}_3$ -haltigem lösl. (Godeffroy, B. 9. 136).

Schellbach.

## Cäsium.

Cs; AG. 132,7; W. 1.

Geschichtliches und Vorkommen siehe bei Rubidium. In bedeutenderen Mengen, als wesentlicher Bestandtheil ist Cs in den Mineralien Castor und Pollux (Cäsiumaluminiumsilikat) enthalten (Pisani, C. r. 58. 714; J. 1864. 849). In einigen wenigen Mineralquellen wurde Cs, aber kein Rb nachgewiesen: Frankenhausen (Kromayer, A. Ph. [2] 94. 219; J. 1863. 890); Monte Catino (Silvestri, J. Ph. [3] 45. 107; J. 1863. 898); Wheal Clifford (Miller, Ch. N. 10. 181; J. 1864. 892; Yorke, Soc. [2] 10. 273; Bl. [2] 18. 220). In Pflanzenstoffen wurde Cs bisher erst einmal (in Rübenmelasse) aufgefunden (Grandeau).

Darstellung von Cs-Verbindungen. Die geeignetsten Materialien sind Dürkheimer und Nauheimer Mutterlaugensalz. Die Abscheidung von Rb aus dem von K-Salzen befreiten Gemenge von Rb- und Cs-Verbindungen (z. B. in unreinem Cäsiumalaun) wird am besten durch  $\text{SbCl}_3$  bewirkt, welches CsCl als Doppelsalz  $\text{SbCl}_3 + 6 \text{CsCl}$  niederschlägt (siehe Godeffroy, Fr. 1874. 170; B. 1874. 241; Cossa, B. 1878. 812). Beim Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird das Doppelsalz in flüchtiges  $\text{SbCl}_3$  und einen Rückstand von CsCl zerlegt. Weniger zu empfehlen ist die Scheidung durch  $\text{SnCl}_4$  (siehe bei Rubidium, Stolba, D. 198. 225; 197. 336; Sharples, Am. Chemist 3. 453).

Darstellung des Metalls. Durch Glühen des verkohlten Weinsäuresalzes konnte das Cs-Metall bisher nicht erhalten werden. Dagegen scheint  $\text{CsOH}$  in der Hitze durch H reduziert zu werden;  $\text{CsOH}$  nimmt beim Erwärmen H auf und färbt sich schwarz; das Produkt entwickelt mit  $\text{H}_2\text{O}$  H (Beketoff, Ph. Z. f. Russl. 32. 628). Auch die Zersetzung von CsCl durch den elektrischen Strom ergab kein Metall, weil sich Cs sogleich in dem geschmolzenen CsCl löste (wie bei Rb). Auf demselben Wege stellte Setterberg (A. 211. 100) das Metall aus  $\text{CsCN}$  in sehr geringen Mengen dar; dagegen lieferte eine sehr leicht schmelzbare Mischung von 4 Mol.  $\text{CsCN}$  und 1 Mol.  $\text{Ba(CN)}_2$  erhebliche Mengen davon, die sich als frei von den möglichen Verunreinigungen, Fe, Al,  $\text{SiO}_2$  erwiesen. Mg wirkt nach Winkler (B. 23. 53) auf  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  nicht ein, nach Beketoff (Ch. C. 1889. II. 245; Ch. C. 1891.



[2] 450, 451) wird aber CsOH durch Mg sehr energisch reduziert. Ferner erhielt Beketoff (l. c.) das Metall durch Erhitzen von CsOH mit Al in einer Nickelretorte auf Hellrothglut, wobei er das dampfförmige Cs in gläsernen Vorlagen sich condensiren liess (Ausbeute gleich der Hälfte der theoretischen). Früher als Cs-Metall war das Amalgam bekannt (analog wie Kaliumamalgam nach Davy erhalten); es verhält sich dem Kalium- und Rubidiumamalgam gegenüber elektropositiv; das Cs wird in ihm sehr schnell oxydirt.

Eigenschaften. Den übrigen Alkalimetallen sehr ähnlich. Silberweiss und dehnbar, bei gewöhnlicher T. sehr weich. Entzündet sich an der Luft rasch. S. zwischen 26 und 27°, es geht bei dieser T. zuerst in einen breiartigen Zustand über. SG. 1,88 bei 15°. Das Metall lässt sich unter Petroleum aufbewahren (Setterberg l. c.). Cs ist einwerthig. AG. ist nach der Bestimmung von Johnson und Allen (Am. [2] 35. 94; J. pr. 89. 354) und den Berechnungen von L. Meyer und Seubert (Atomgew. 1883) 132,7 (durch Bestimmung des Cl-Gehaltes in CsCl ermittelt). Andere Bestimmungen lieferten Bunsen (P. A. 119. 1), Mercer (Ch. N. 8. 18; J. 1863. 189); Godeffroy (A. 181. 189).

Charakteristik der Cs-Verbindungen. Die Cs-Verbindungen gleichen, mit wenigen Ausnahmen, denen des Rb völlig und sind wie diese mit den K-Salzen isomorph. Ueber schwerlösl. Cs-Salze siehe Rb, besonders Darstellung der Verbindungen. Sie färben die nicht-leuchtende Flamme violett. Das Spectrum zeigt zwei charakteristische und scharf begrenzte Linien im Blau (Cs<sub>a</sub> und Cs<sub>β</sub>), eine dritte, weniger leicht zu erkennende im Orangeroth (Cs<sub>γ</sub>), ausserdem zahlreiche schwache Linien im Gelb und Grün.

### Cäsium und Sauerstoff.

**Cäsiumhydroxyd** CsOH; MG. 149,66; 100 Thle. enthalten 88,67 Cs, 10,66 O, 0,67 H. CsOH wird wie RbOH erhalten und ist eine graulich-weiße, unter Glühhitze schmelzende Masse, die in feuchter Luft zerfliesst und schnell CO<sub>2</sub> anzieht. Löst sich in H<sub>2</sub>O unter starkem Erwärmen zu einer ätzenden Lauge und ist wie KOH in Alk. lösl. (Bunsen). SG. 4,0178, bezogen auf H<sub>2</sub>O von 4°. Gefrierpunkts-erniedrigung für 1 g in 100 g H<sub>2</sub>O 0,237°. Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung 35,5 (Raoult, C. r. 97. 941; Ch. C. 1883. 785). Reaktionswärme:  $\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} = \text{CsOH} + \text{H} = +50000 \text{ bis } 52000 \text{ cal.}$ , Lösungswärme  $+15870 \text{ cal.}$  (Beketoff, Ch. C. 1891. [2] 450, 451).

### Cäsium und Chlor.

**Cäsiumchlorid** CsCl; MG. 168,07; 100 Thle. enthalten 78,96 Cs, 21,04 Cl. Wie RbCl zu erhalten. Kleine, undeutlich ausgebildete

Würfel, bei schneller Krystallisation federförmig gruppierte Kryst., nach Streng kryst. es in Rhomboëdern. Schmilzt bei Rothglut und verdampft leichter als KCl. Die erkaltete Schmelze ist weiss und undurchsichtig, falls an feuchter Luft geschmolzen wurde, reagirt sie alkalisch und zerfliesst rasch. Auch das ungeglühte Salz ist zerfliesslich (Bunsen; Johnson und Allen l. c.; Johnson, Am. [2] 36. 414; J. 1863. 188). Optische Refraktion einer verd. Lsg.  $\mu = 0,121$ ; Mol.-Refraktion (p. M)  $= 21,5$  (Doumer, C. r. 110. 41). Neutralisationswärme von CsOH (gel.) und HCl (gel.)  $= +13790$  cal. (Beketoff l. c.).

**Doppelsalze** mit Chloriden anderer Elemente kryst. aus dem Gemisch der Lsgn. beider Komponenten oder werden daraus mittelst HCl gefällt.

$2\text{AsCl}_3, 3\text{CsCl}$ ; beim Umkrystallisiren bildet sich das Oxychlorid  $\text{CsCl}, \text{As}_2\text{O}_3$  (Wheeler, Sill. [3] 46. 88; Ch. C. 1893. [2] 560).

$2\text{SbCl}_3, 3\text{CsCl}$  (Saunders, Am. 14. 152; Ch. C. 1892. [1] 693).

$\text{SbCl}_3, 6\text{CsCl}$  (Godeffroy), konnte von Saunders nicht erhalten werden.

$\text{SnCl}_2, \text{CsCl}$ . In HCl unlösl. Mikroskopische Oktaëder oder Würfel. SG. 3,3308 bei  $20,5^\circ$  (Stolba, D. 198. 225).

$\text{BiCl}_3, 6\text{CsCl}$ ,

$2\text{BiCl}_3, 3\text{CsCl}$ ,

$\text{BiCl}_3, 3\text{CsCl}$ .

$\text{MgCl}_2, \text{CsCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , flache, rektanguläre Tafeln oder Prismen.

$\text{ZnCl}_2, 3\text{CsCl}$ , farblose Prismen.

$\text{ZnCl}_2, 2\text{CsCl}$ , farblose Tafeln.

$\text{CdCl}_2, 2\text{CsCl}$ , rhombische Tafeln.

$\text{CdCl}_2, \text{CsCl}$ , weisses, krystallinisches Pulver.

$\text{PbCl}_2, 4\text{CsCl}$ , glänzende, weisse Rhomboëder.

$\text{PbCl}_2, \text{CsCl}$ , blassgelb, kurze, prismatische Kryst.

$2\text{PbCl}_2, \text{CsCl}$ , weisse, rhombische Blättchen.

$\text{CuCl}_2, 2\text{CsCl}$ , gelbe, rhombische Prismen.

$\text{CuCl}_2, 2\text{CsCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , blaugrün, färbt sich bald unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  gelb.

$2\text{CuCl}_2, 3\text{CsCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , tiefbraune, trikline Kryst.

$\text{CuCl}_2, \text{CsCl}$ , tiefgranatrothe, hexagonale Prismen.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{CsCl}$ , dünne, weisse Prismen, dargestellt durch Erhitzen von CsCl und  $\text{CuCl}_2$  mit Kupferdraht und der erforderlichen Menge HCl.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 3\text{CsCl}$ , rektanguläre Tafeln.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 6\text{CsCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , blassgelbe Prismen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

$\text{AgCl}, \text{CsCl}$ .

$\text{AgCl}, 2\text{CsCl}$ , rhombisch, weiss, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt.

$\text{HgCl}_2, \text{CsCl}$ , Würfel oder rhombische Kryst.

$\text{HgCl}_2, 2\text{CsCl}$ , rhombische Tafeln.

$\text{HgCl}_2, 3\text{CsCl}$ , Prismen.

$2\text{HgCl}_2, \text{CsCl}$ , Nadeln, monoklin.

$5\text{HgCl}_2, \text{CsCl}$ , monokline Prismen (Wells, Sill. [3] 44. 221, 311; Ch. C. 1892. [2] 609, 891).

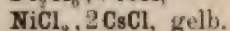
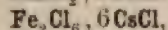
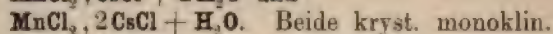
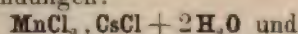
$\text{MnCl}_2, 2\text{CsCl}$ , blassrosenroth, aus der Mutterlauge kryst.

$2\text{MnCl}_2, 2\text{CsCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ , monokline Prismen. Die Lsg. von  $\text{MnCl}_2, 2\text{CsCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  gibt beim Eindampfen

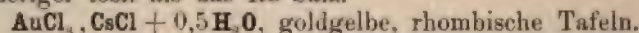
$\text{MnCl}_2, 2\text{CsCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , blassrosenrothe Kryst. (Godeffroy). Saun-



ders (Am. 14. 127; Ch. C. 1892. [1] 692) erhielt nur die Doppelverbindungen:



$\text{AuCl}_3, \text{CsCl}$ , goldgelb, monokline Prismen; in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. schwieriger lösl. als das Rb-Salz.



(Godeffroy, A. P. [3] 12. 47; B. 8. 9; 11. 344; Remsen, Am. 14. 152; Wells u. A., Z. f. anorg. Ch. 5. 266; Ch. C. 1894. [1] 10; Sill. [3] 45. 121; 46. 155, 157; Z. f. anorg. Ch. 3. 195; Ch. C. 1892. [2] 508, 509; 1893. [1] 465).

**Cäsiumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4, 2\text{CsCl}$ . Eigenschaften siehe bei Rb, Darstellung der Verbindungen.

$\text{PtCl}_2, 2\text{CsCl}$  entsteht, wenn Cäsiumplatinchlorid mit reiner Oxalsäure oder im H-Strom erh. und dann mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  extrahirt wird; es kryst. aus der Lsg. in dunkelrothen Nadeln, die in  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich leicht, in Alk. unlösl. sind. Aus der Lsg. fällt beim Kochen mit Alk. Pt (Unterschied von  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ ). Löslichkeit bei:

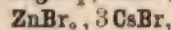
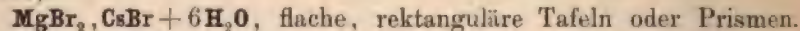
20	40	60	80	100°
3,4	6,73	8,68	10,92	12,10

also bedeutend schwieriger lösl. als  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (Godeffroy, A. P. [3] 9. 343). Dieselbe Doppelverbindung erhielt Nilson durch Zersetzung von  $\text{PtCl}_2, \text{BaCl}_2$  mit  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  in langen Prismen (A. P. [3] 12. 537).

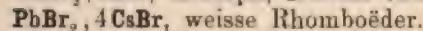
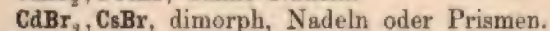
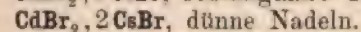
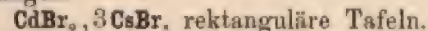
$\text{PdCl}_2, 2\text{CsCl}$  aus den Lsgn. der Komponenten, büschelförmig gruppierte dunkelrothbraune Nadeln; in  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich llösl., in Alk. unlösl. Beim Kochen mit Alk. fällt Pd aus (Godeffroy, A. P. [3] 12. 47; B. 11. 344).

## Cäsium und Brom.

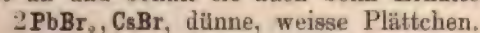
**Doppelsalze.**  $2\text{AsBr}_3, 3\text{CsBr}$ . Beim Umkrystallisiren entsteht das Oxybromid  $\text{As}_2\text{O}_3, \text{CsBr}$  (Wheeler, Sill. [3] 46. 88; Ch. Ch. 1893. [2] 560).



$\text{ZnBr}_2, 2\text{CsBr}$ , Krystallform wie bei den entsprechenden Cl-Verbindungen.



$\text{PbBr}_2, \text{CsBr}$ , dimorph, aus konzentrirteren Lsgn. kleine, hellorange Prismen, aus verdünnteren weisse, dünne Nadeln; die letztere Modifikation nimmt bei 140° ohne Aenderung der äusseren Form die orange Farbe an und behält sie auch beim Erkalten.



$\text{PbCs}_3(\text{Cl}, \text{Br})_6$ , Rhomboëder.  
 $\text{PbCs}(\text{Cl}, \text{Br})_3$ , kleine, gelbe, quadratische Prismen.  
 $\text{Pb}_2\text{Cs}(\text{Cl}, \text{Br})_5$ , weisse Plättchen. Das Verhältniss von Cl und Br in den letzten Doppelverbindungen ist wechselnd gefunden worden.  
 $\text{CuBr}_2, 2\text{CsBr}$ , grünlichschwarze, prismatische Kryst.  
 $\text{CuBr}_2, \text{CsBr}$ , dunkle, hexagonale Kryst.  
 $\text{HgBr}_2, 3\text{CsBr}$ , rhombische Prismen.  
 $\text{HgBr}_2, 2\text{CsBr}$ , rhombische Tafeln.  
 $\text{HgBr}_2, \text{CsBr}$ , Würfel oder monokline Kryst.  
 $2\text{HgBr}_2, \text{CsBr}$ , gelbe, rhombische Tafeln.  
 $\text{HgCs}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , rhombisch,  
 $\text{HgCs}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ ,  
 $\text{HgCsClBr}_3$ , hellgelbe Würfel oder rhombische Kryst.  
 $\text{Hg}_2\text{Cs}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$ , rhombisch.  
 $\text{Hg}_2\text{CsClBr}_{10}$ , monokline Nadeln.  
 $\text{AuBr}_3, \text{CsBr}$ , schwere, monokline Prismen, isomorph mit der entsprechenden Cl-Verbindung.  
 (Wells u. A., Z. f. anorg. Ch. 5. 266; Ch. C. 1894. [1] 10; Sill. [3] 44. 221, 311; Ch. C. 1892. [2] 609, 891; Sill. [3] 45. 12; 46. 157; Z. f. anorg. Ch. 3. 195; Ch. C. 1892. [2] 508; 1893. [1] 465).

#### Cäsiumtrihaloide. $\text{CsBr}_3$ ,

#### $\text{CsClBr}_2$ ,

$\text{CsCl}_2\text{Br}$  entstehen bei Addition von Cl oder Br zu CsBr resp. CsCl. Rhombisch (Wells und Penfield, Sill. [3] 43. 253; Z. f. anorg. Ch. 1. 85; Ch. C. 1892. [1] 272).

Cäsiumpentabromid  $\text{CsBr}_5$  bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von CsBr in Br unterhalb 0°. Sehr unbeständig, Kryst. nicht beobachtet (Wells und Wheeler, Sill. [3] 44. 42; Ch. C. 1892. [2] 349; Z. f. anorg. Ch. 2. 255).

### Cäsium und Jod.

Doppelsalze.  $2\text{AsJ}_3, 3\text{CsJ}$ ; beim Umkrystallisiren entsteht das Oxyjodid  $\text{As}_2\text{O}_3, \text{CsJ}$ .

#### $\text{ZnJ}_2, 3\text{CsJ}$ ,

$\text{ZnJ}_2, 2\text{CsJ}$ , Krystallform wie bei den entsprechenden Cl-Verbindungen.

#### $\text{CdJ}_2, 3\text{CsJ}$ , Prismen.

#### $\text{CdJ}_2, 2\text{CsJ}$ , Tafeln oder Prismen.

#### $\text{CdJ}_2, \text{CsJ} + \text{H}_2\text{O}$ , dünne Tafeln.

$\text{PbJ}_2, \text{CsJ}$ , gelbe, rechtwinklige Prismen (Wells u. A., Z. f. anorg. Ch. 5. 266; Ch. C. 1894. [1] 10; Sill. [3] 44. 221, 311; Ch. C. 1892. [2] 609, 891; Sill. [3] 45. 121; Z. f. anorg. Ch. 3. 195; Ch. C. 1893. [1] 465).

#### $\text{HgJ}_2, 3\text{CsJ}$ , rhombische Pyramiden. SG. 4,605.

#### $\text{HgJ}_2, 2\text{CsJ}$ , monokline Prismen und Tafeln. SG. 4,799 bis 4,812.

#### $\text{HgJ}_2, \text{CsJ} (+ \text{H}_2\text{O}?)$ , Tafeln.



$3\text{HgJ}_2, 2\text{CsJ}$ , monokline Tafeln; SG. 5,14.  
 $2\text{HgJ}_2, \text{CsJ}$ , Säulen. Farbe bei allen Hg-Doppelverbindungen dunkelgelb.

$\text{HgCs}_3\text{Br}_3\text{J}_2$ , rhombische Pyramiden, hellgelb.

$\text{HgCs}_3\text{Br}_2\text{J}_2$ , Tafeln oder monokline Prismen und Tafeln, hellgelb.

$\text{HgCsBrJ}_2$ , monoklin.

$\text{HgCs}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$ , weisse Nadeln.

Cäsiumtrihaloide.  $\text{CsJ}_3$ , schwarz.

$\text{CsBrJ}_2$ , rothbraun.

$\text{CsBr}_2\text{J}$ , tiefkirschroth.

$\text{CsClBrJ}$ , gelbroth.

$\text{CsCl}_2\text{J}$ , orange. Kryst. alle rhombisch und entstehen durch Vereinigung der Halogene mit Cs-Haloidverbindungen (Wells und Penfield, Sill. [3] 43. 253; Z. f. anorg. Ch. C. 1. 85; Ch. 1892. [1] 272).

Cäsiumpentajodid.  $\text{CsJ}_5$  entsteht, wenn  $\text{CsJ}_3$  mit J im Ueberschuss in Alk. gelöst wird. Triklin.

$\text{CsCl}_4\text{J}$  bildet sich beim Auflösen von CsCl und J in verd. HCl. Orangefarben, kryst. monoklin (Wells und Wheeler, Sill. [3] 44. 42; Ch. C. 1892. [2] 349; Z. f. anorg. Ch. 2. 255).

Cäsiumjodate.  $\text{CsJO}_3$ , normales Cäsiumjodat, entsteht durch Sättigen von  $\text{HJO}_3$  mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in konz. Lsg. oder bei Einwirkung von CsOH oder  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  auf  $\text{JCl}_4$ . Würfelförmige Kryst. Löslichkeit bei  $24^\circ = 2,6$ .

$2\text{CsJO}_3, \text{J}_2\text{O}_5$ , wird beim Vermischen einer Lsg. von 2 Mol. CsCl mit einer Lsg. von  $\text{J}_2\text{O}_5$  in der Kälte als sandiger Niederschlag gefällt. Ist auch Nebenprodukt bei der Darstellung von  $\text{CsCl}_4\text{J}$ , bildet sich ferner beim Vermischen der Lsgn. des normalen Jodats mit HCl.

$2\text{CsJO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 2\text{HJO}_3$  wird gefällt, wenn man eine siedende, sehr konz. Lsg. von  $\text{J}_2\text{O}_5$  mit dem vorigen Salz versetzt und  $\text{H}_2\text{O}$  hinzufügt.

$\text{CsCl}, \text{HJO}_3$ , bei Einwirkung von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  auf einen Ueberschuss von  $\text{CsCl}_4\text{J}$  erhalten. Farblose, monokline Säulen (Wheeler und Penfield, Sill. 46. 123; Ch. C. 1892. [2] 506).

## Cäsium und Schwefel.

Cäsiumsulfat  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ; MG. 361,22; 100 Thle. enthalten 73,47 Cs, 8,85 S, 17,68 O. Darstellung wie bei  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . Kryst. in kurzen, harten Säulen. Löslichkeit bei  $-2^\circ$  158,7°. In Alk. unlösl. Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,125$ , molekulare Refraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 44,3 (Doumer, C. r. 110. 41). Bildet wie  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  mit den Sulfaten von Ag, Zn, Fe, Co, Ni, Cu Doppelsalze der Klasse:  $\text{R}_2\text{SO}_4, \text{RSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Bunsen und Kirchhoff, A. 119. 114; P. A. 113. 337; J. 1861. 180).

$\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Cäsiummalaun. Darstellung und Krystallform wie beim Kaliummalaun. SG. 1,998 bei  $19^\circ$  (Pettersson). S. 120,5° (Erdmann). Löslichkeit bei  $17^\circ$  0,619 (Redtenbacher), nach Setterberg (A. 211. 100) bei:

0	10	17	25	35	50	65	80°
0,19	0,29	0,38	0,49	0,69	1,235	2,38	5,29

**Saures Cäsiumsulfat**  $\text{CsHSO}_4$ . Wird  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erh. und bis zur vollständigen Verflüchtigung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geglüht, so bleibt eine wasserhelle Schmelze, die krystallisch erstarrt und deren Zusammensetzung  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ist. Aus der Lsg. kryst.  $\text{CsHSO}_4$  in rhombischen, luftbeständigen Prismen (Bunsen).

**Cäsiumoctosulfat**  $\text{Cs}_2\text{O}, 8\text{SO}_3$  wird wie Kaliumoctosulfat dargestellt und stimmt in den Eigenschaften mit diesem überein. Beim starken Erhitzen verliert es  $\text{SO}_3$  und geht in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$  über (Weber, B. 17. 2500).

### Cäsium und Stickstoff.

**Cäsiumnitrat**  $\text{CsNO}_3$ ; MG. 194,59; 100 Thle. enthalten 68,19 Cs, 7,20 N, 24,61 O. Darstellung wie bei  $\text{Rb}_2\text{NO}_3$ . Kryst. beim langsamen Erkalten in glasglänzenden Prismen des hexagonalen Systems; bei schneller Krystallisation in langen, spiessigen Prismen. Schmilzt unterhalb Glühhitze, verliert bei stärkerem Erhitzen O und geht in Nitrit über. Letzteres zerfällt unter Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CsOH}$  bleibt zurück. Löslichkeit bei  $3,2^\circ$  10,58; in absolutem Alk. unlösl. (Bunsen).

### Cäsium und Kohlenstoff.

**Cäsiumkarbonat**  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ; MG. 325,25; 100 Thle. enthalten 81,60 Cs, 3,68 C, 14,72 O. Darstellung wie bei  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ . Scheidet sich aus der Lsg. in wasserhaltigen Kryst. ab, die an der Luft rasch zerfliessen und beim Erhitzen das wasserfreie Salz als sandige, weisse, hygroskopische Masse hinterlassen. Aus der alkoholischen Lsg. scheiden sich bisweilen lange Nadeln ab. Das wasserfreie Salz schmilzt mit Rothglut und verdampft bei Weissglut, ohne  $\text{CO}_2$  zu verlieren. Die wässrige Lsg. reagirt und schmeckt alkalisch. Löslichkeit in absolutem Alk. bei  $19^\circ$  11,1; beim S. 20,1 (Bunsen).

**Saures Cäsiumkarbonat**  $\text{CsHCO}_3$  entsteht aus dem vorigen beim Verdunsten der Lsg. in einer mit  $\text{CO}_2$  ges. Atmosphäre in luftbeständigen Prismen, die schwach alkalisch reagiren. Aus der Lsg. entwickelt sich beim Kochen  $\text{CO}_2$  (Bunsen).

### Cäsium und Fluor.

**Cäsiumsiliciumfluorid**  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6$  fällt beim Vermischen der Lsgn. von  $\text{CsCl}$  und  $\text{CuSiF}_6$  mit Alk. als krystallinisches Pulver; kryst. aus der wässrigen Lsg. in Octaëdern oder Würfeln. SG. 3,375 bei  $17^\circ$ . In 106 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17^\circ$  lösl., leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. (Preis, J. pr. 103. 410; J. 1868. 195).



### Cäsium und Bor.

**Cäsiumborat**  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ , als krystallinischer Niederschlag bei Einwirkung von alkoholischer Lsg. von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  auf alkoholische Lsg. von  $\text{CsOH}$  erhalten (Reischle, Z. f. anorg. Ch. 4. 166; Ch. C. 1893. [2] 355).

**Cäsiumborfluorid**  $\text{CsF} \cdot \text{BF}_3$ , Löslichkeit bei 20° 0,92, bei 100° 0,04 (Godeffroy, B. 9. 1364).

### Cäsium und Wolfram.

**Cäsiumsilicowolframat**  $\text{Cs}_8\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}$  wird wie das entsprechende Rb-Salz dargestellt, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl. Löslichkeit bei 20° 0,005, bei 100° 0,52. In Alk. vollkommen unlösl., ebenso in  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ , in ammoniakalischem dagegen lösl. (Godeffroy, B. 9. 1364).

Schellbach.

## Ammonium.



Den Verbindungen der Alkalimetalle schliessen sich nach den Eigenschaften (z. B. den krystallographischen, der Löslichkeit), sowie nach dem chemischen Verhalten die Salze des  $\text{NH}_4$ , d. h. die Verbindungen des  $\text{NH}_3$  mit Säuren an. Diese Beziehungen legten es nahe, die  $\text{NH}_3$ -Salze als Verbindungen eines den freien Alkalimetallen ähnlichen Radikals mit den Säureresten anzusehen. Die Zusammensetzung dieses hypothetischen Radikals, Ammonium, ist, wie aus der Zusammensetzung der Salze ersichtlich,  $\text{NH}_4$ . Der allgemeinen Bildungsweise von  $\text{NH}_3$ -Salzen (aus  $\text{NH}_3$  und der Säure) und dem Verhalten derselben, sich leicht in  $\text{NH}_3$  und die Säure zu dissociiren, scheint allerdings einer anderen Anschauung, wonach die  $\text{NH}_3$ -Salze Doppelverbindungen von  $\text{NH}_3$  und der Säure sein sollten, viel mehr zu entsprechen. In dem (analog K und Na) einwerthigen Radikal  $\text{NH}_4$  muss nothwendig N fünfwerthig sein, während in den Doppelverbindungen des  $\text{NH}_3$  nach dem Wesen dieser Verbindungen N dreiwerthig bleibt. Deswegen sind alle die für die Fünfwerthigkeit des N in den  $\text{NH}_4$ -Verbindungen vorgebrachten Beweisgründe ebensowohl Stützen für die Theorie von der Existenz eines  $\text{NH}_4$ -Radikals (siehe darüber besonders V. Meyer und Lecco, sowie Ladenburg, B. 8. 233, 936; 10. 43, 309, 561, 964, 1152, 1634).

Aus den Eigenschaften seiner Verbindungen ist zu schliessen, dass das Radikal  $\text{NH}_4$ , wenn es in freiem Zustande besteht, wie K und Na metallische Natur besitzen muss. Die Darstellung von  $\text{NH}_4$  selbst ist bisher nicht gelungen (wahrscheinlich ist es im freien Zustande nicht existenzfähig), dagegen sind das Amalgam und einige andere Verbindungen bekannt, deren Eigenschaften sicher auf die metallische Natur von  $\text{NH}_4$  schliessen lassen. Bei der Elektrolyse von wässerigem oder festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  treten am positiven Pol  $\text{NH}_3$  und H auf; wenn aber der positive Pol draht in Quecksilber taucht, so verwandelt sich dieses unter bedeutendem Aufschwellen in ein Amalgam, das dem Kalium- und Natriumamalgam sehr ähnlich ist, aber leicht (schon beim Oeffnen des Stroms) in  $\text{Hg}$ ,  $\text{NH}_3$  und H zerfällt (Davy, Gilb. 33. 247; Seebeck, Gehlen's Journ. f. Physik und Chem. 5. 482; siehe auch Graham-Otto III. 1. (1884) 472). Natriumamalgam, in eine kalt ges. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gebracht, schwillt stark an, indem es sich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach der Gleichung umsetzt:  $\text{Hg}_n + 2\text{Na} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{Hg}_n$ . Ammonium-



amalgam ist metallglänzend, weich und schwammig, leichter als  $\text{H}_2\text{O}$ , wird (nach Grove) bei starkem Abkühlen dunkelgrau, fast schwarz; das aus Natriumamalgam bereitete ist etwas beständiger. Dass in dem Amalgam in der That  $\text{NH}_4$  oder vielmehr  $(\text{NH}_4)_2$  enthalten ist, ist deswegen anzunehmen, weil in ihm  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}$  in dem konstanten Volumverhältniss 2:1 ( $2\text{NH}_3$  auf  $\text{H}_2$ ) enthalten sind; wahrscheinlich besteht aber das  $\text{NH}_4$  in dem Amalgam nicht in metallischem, sondern in gasförmigem Zustande, denn die Volumveränderungen mit zunehmendem Drucke entsprechen dem Mariotte'schen Gesetz (Seely, Ch. N. 21. 265; Rontledge, Ch. N. 26. 210). Auffallen muss dagegen, dass Ammoniumamalgam nicht wie Natriumamalgam reduzierend wirkt (Landolt, Suppl. 6. 346); darnach wäre ein Radikal von der Eigenschaft des Na nicht vorhanden, also  $\text{H}$  an  $\text{NH}_3$  nicht chemisch gebunden.

Die Alkalimetalle lösen sich in flüss.  $\text{NH}_3$  zu lebhaft gefärbten, metallglänzenden Flüss. Man kann diese vielleicht als substituirtes  $\text{NH}_4$  (oder richtiger wohl  $\text{NH}_4-\text{NH}_4$ ) betrachten, in dem die  $\text{H}$ -Atome zum Theil durch Metallatome ersetzt sind (Weyl); nach Seely (Ch. N. 22. 217; 23. 169; Ch. C. 1871. 2. 353) sind die Alkalimetalle einfach gelöst. Unter starkem Druck absorbiren die Alkalimetalle, wie auch die Amalgame derselben  $\text{NH}_3$ , färben sich zunächst gelblich, dann kupferroth, zuletzt schön blau (nach Weyl entsteht zuerst  $(\text{KNH}_3)_2$  oder  $(\text{K}_2\text{NH}_3)_2$ , zuletzt Wasserstoffammonium  $(\text{NH}_4)_2$ ). Ein Gemenge von Na mit  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HgO}$  oder  $\text{AgCl}$  gibt, der Wirkung von flüss.  $\text{NH}_3$  ausgesetzt, zunächst rothes Natriumammonium, das unter Farbenwechsel (über Rubin- und Purpurroth in Blau) zu einer Flüss. wird, welche die  $\text{NH}_4$ -Verbindungen jener Metalle, z. B.  $\text{Ba}(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2$  etc. enthält. Wendet man statt der genannten Oxyde oder Chloride  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an, so wird Wasserstoffammonium  $(\text{NH}_4)_2$  selbst frei, das sich in dem flüss.  $\text{NH}_3$  mit tiefblauer Farbe löst. Bei gelinder Erwärmung werden die  $\text{NH}_4$ -Metalle in Metall und  $\text{NH}_3$ , Weyl's Wasserstoffammonium in  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}$  zerlegt (Weyl, P. A. 121. 601; 123. 350; Ch. C. 1864. 603; 1865. 55; J. 1864. 163). Nach Kern (Ch. N. 32. 152) besteht das Wasserstoffammonium wesentlich aus Kaliumamid  $\text{NH}_4\text{K}$ , das leicht in  $\text{NH}_3$  und  $\text{NK}_3$  zerfällt. Warren dagegen gibt an (B. 19. 98c),  $\text{NH}_4$  (oder  $[\text{NH}_4]_2$ ) aus einem Gemenge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einer Legirung von  $\text{Zn}$  und  $\text{Fe}$  beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr erhalten zu haben. Joannis fand, dass aus der Lsg. von  $\text{K}$  oder  $\text{Na}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  beim Abdunsten des  $\text{NH}_3$  ein fester Körper abgeschieden wird, dessen Zusammensetzung zwischen  $\text{Na} + 0,95\text{NH}_3$  und  $\text{Na} + 1,33\text{NH}_3$  schwankt. Neuerdings wurde nachgewiesen, dass die Dissociationstension von Natriumammonium gleich der Tension des flüss.  $\text{NH}_3$  ist und diese Uebereinstimmung auch für sehr verschiedene Tn. besteht (Joannis, C. r. 109. 900; Ch. Ch. 1890. [1] 155; Moutier, C. r. 110. 518; Ch. C. 1890. [1] 851; Bakhuis-Roozeboom, C. r. 110. 134; Ch. C. 1890. [1] 667). Die Wärmetönung bei Vereinigung von  $\text{NH}_3$  (flüss.) mit  $\text{Na}$  (fest) zu dem festen Natriumammonium ist  $+800$  cal., ebenso für  $\text{K} + 1900$  cal. (Joannis, C. r. 109. 965; Ch. C. 1890. [1] 210).

Bei der Elektrolyse einer Lsg. von Eisenoxydsalz mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lagert sich am negativen ( $\text{Cu}$ -) Pol eine poröse, schwammige Masse

ab. die getrocknet nach  $\text{NH}_3$  riecht und in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  viel  $\text{H}$  entwickelt; vielleicht eine Legirung von  $\text{Fe}$  mit  $\text{NH}_4$  (Meidinger, Ch. C. 1862. 78).

Wirkt flüss.  $\text{NH}_3$  auf ein Gemenge von  $\text{K}$  und  $\text{KOH}$  ein, so entsteht zunächst Kaliumammonium, das aber sehr bald unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}$  in Kaliumammoniumoxyd  $(\text{KNH}_2)_2\text{O}$  übergeht, eine weisse, glimmerglänzende Masse, die an feuchter Luft und in  $\text{H}_2\text{O}$  (in dem sie sich löst)  $\text{NH}_3$  verliert; beim Erhitzen derselben entstehen ausser  $\text{NH}_3$  Kaliumamid und  $\text{H}_2\text{O}$ . Auch beim Ueberleiten von luft-haltigem  $\text{NH}_3$  über  $\text{K}$  bei  $100^\circ$  wurde diese Verbindung erhalten (Weyl, P. A. 123. 350; J. 1864. 163). Trockener  $\text{O}$  wird von Natriumammonium, in flüss.  $\text{NH}_3$  gelöst, bei  $-50^\circ$  rasch absorbiert; die anfangs braunrothe Lsg. entfärbt sich und setzt gelatinöses **Dinatriumammoniumhydroxyd**  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3 = (\text{NNa}_2\text{H}_2)\text{OH}$  ab. Bei fortgesetzter Einwirkung von  $\text{O}$  bildet sich das Natriumoxyd  $\text{Na}_2\text{O}_3$  (Joannis, C. r. 116. 1370; Ch. C. 1893. [2] 254). Bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}$  auf Natrium- oder Kaliumammonium entstehen Natrium- resp. Kaliumamid, mit einem Ueberschuss von  $\text{N}_2\text{O}$  bildet sich auch das  $\text{K}$ - resp.  $\text{Na}$ -Salz der Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{N}_3\text{K}$  bzw.  $\text{N}_3\text{Na}$ .  $\text{NO}$ , in Natriumammonium geleitet, gibt das Hyponitrit  $\text{NaNO}$  (Joannis, C. r. 118. 713; Ch. C. 1894. [1] 853).

Vorkommen der Ammoniumverbindungen. Siehe bei  $\text{NH}_3$ . In der Natur finden sich die folgenden  $\text{NH}_3$ -Salze und Doppelsalze: Ammoniumbikarbonat, Ammoniumnitrit und -nitrat sind oft in der Luft und im Regenwasser (namentlich das Karbonat) enthalten. Viele Mineralwässer enthalten Salmiak, Ammoniumsulfat etc. Manche Sorten Steinsalz und Kochsalz sind salmiakhaltig, im Stassfurter Rohkarnallit kommen in 100 g ca. 0,01 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vor (Diehl, Ch. Z. 13. 64; Ch. C. 1889. [1] 271). Produkte vulkanischer Prozesse sind  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Ammoniummagnesiumsulfat, Ammoniumborat (Borsäurelagunen), Natriumammoniumphosphat  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , Ammoniumbikarbonat, ein Doppelsalz  $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{H}_3(\text{SO}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Wibel, B. 7. 394) etc. kommen im Guano als Zersetzungsprodukte vor. Phosphorsaure Ammoniakmagnesia  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (Struvit) entsteht in ehemals mit Harn getränktem Boden (Gmelin-Kraut I. 2. 487).

Charakteristik und Erkennung der Ammoniumverbindungen. Die  $\text{NH}_4$ -Salze sind krystallisierbar und isomorph mit den  $\text{K}$ -Salzen; Isomorphie findet nicht statt bei den Dithionaten, den Thiosulfaten und Pyrosulfiten von  $\text{NH}_4$  und  $\text{K}$  (Fock und Klüss, Zeitschr. f. Krystallogr. 14. 340; B. 23. 3149). Farblos, wenn die Säure ungefärbt. Die Reaktion ist schwach sauer, neutral oder alkalisch, der Geschmack meist stechend salzig. Ammoniumkarbonat, das neutrale Orthophosphat und Sulfid riechen bei gewöhnlicher T. ammoniakalisch. Die Salze sind meist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., schwerlöst. sind nur manche Doppelsalze: Ammoniakalaun, Ammoniumplatinchlorid, Ammoniumbitartrat, -perchlorat, -pikrat.

Die Haloidsalze sowie die Salze mit flüchtigen Säuren werden beim Erhitzen vollständig vergast, gewöhnlich unter Dissociation; schon bei gewöhnlicher T. und namentlich auch beim Abdampfen der wässrigen



Lsgn. verlieren viele einen Theil des  $\text{NH}_3$  (siehe Gladstone, J. 1859. 118; Brücke, A. W. 57. [2] 20; Ch. C. 1868. 376; J. 1868. 869). Die  $\text{NH}_4$ -Salze mit nicht- oder schwerflüchtigen Säuren hinterlassen beim Erhitzen entweder unzersetzte Säure (Phosphorsäure etc.), oder es wirkt  $\text{NH}_3$  reduzierend auf die Säure (z. B. Chromsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Die starken Basen (Alkalien, Erdalkalien, Bleioxyd etc.) treiben  $\text{HN}_3$  aus. Zn, Fe oder die Legirung beider entwickeln aus den Lsgn. der  $\text{NH}_4$ -Salze H.

Der Alkoholflamme ertheilen die  $\text{NH}_4$ -Salze eine blaue oder violette Färbung (siehe Gmelin-Kraut I. 2. 505).

### Ammonium und Sauerstoff.

Ob in der  $\text{NH}_3$ -Flüss. Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4(\text{OH})$  enthalten, ist noch nicht sicher festgestellt. Der Umstand, dass die Löslichkeit von  $\text{NH}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  dem Dalton-Henry'schen Gesetz nicht entspricht, begünstigt allerdings die Annahme eines Hydroxyds. In den thermischen Eigenschaften lässt  $\text{NH}_3$ -Flüss. keine Beziehung zu den Alkalien erkennen, denn die Bildungswärme einer Flüss. von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4(\text{OH})$  besitzt nicht den nach dem Gesetz der thermischen Konstanten (von Tommasi) berechneten Werth (+54200 cal.), sondern beträgt nur +21000 cal. (Tommasi, C. r. 98. 812; Ch. C. 1884. 418).

### Ammonium und Chlor.

#### Ammoniumchlorid.

Chlorammonium, Salmiak.

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ; MG. 53,38; 100 Thle. enthalten 33,74  $\text{NH}_4$ , 66,26 Cl.

Vorkommen. In der Nähe von Vulkanen (z. B. Vulcano), in Steinkohle, Eisenerzen, im Steinsalz und Carnallit, Mineralwässern (siehe bei  $\text{NH}_4$ ); auch in thierischen Secreten und Excreten findet es sich in geringer Menge.

Bildung und Darstellung. Gleiche Volumen HCl- und  $\text{NH}_3$ -Gas vereinigen sich unter Verdichtung und Wärmeentwicklung, doch ist das Eintreten der Reaktion durch einen wenn auch nur sehr geringen Gehalt der Gase an  $\text{H}_2\text{O}$  bedingt. In ganz trockenem Zustande vereinigen sich HCl und  $\text{NH}_3$  nicht (Baker, Ch. N. 67. 263; Hughes, Phil. Mag. [5] 35. 531). Entsteht nach French (Ch. Soc. Ind. 7. 735; B. 19. 80c; Ch. C. 1891. [1] 119), wenn Luft mit Wasserdampf über ein Gemenge aus Kohle (oder organ. Substanz), NaCl und Pyriten geleitet wird:  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{C} + 2\text{N} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ .

$\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde früher hauptsächlich als Verbrennungsprodukt des

(immer NaCl enthaltenden) Kameelmistes und zwar durch Sublimation aus dem Russ gewonnen. Geringe Mengen lieferten (wie auch gegenwärtig noch) die natürlichen Vorkommen (namentlich auch Vulcano). Man stellt jetzt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im grossen Maassstabe aus den wässerigen Flüss. dar, welche die bei der Verarbeitung N-haltiger, organischer Substanzen fortgehenden Destillationsprodukte, darunter besonders  $\text{NH}_3$ , enthalten; daher ist er Nebenprodukt bei der Fabrikation von Blutlaugensalz und Knochenkohle. Hauptmaterial für die Gewinnung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wie auch der meisten anderen  $\text{NH}_4$ -Verbindungen ist aber das Theer- oder Gaswasser der Gasfabriken. Die Bestandtheile des Gaswassers sind hauptsächlich Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium, Ammoniumcyanid etc. Ein unreiner Salmiak lässt sich durch einfache Neutralisation mit HCl darstellen, wobei alle vorhandenen  $\text{NH}_4$ -Salze in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  umgewandelt werden; war die Steinkohle NaCl-haltig, so enthält das Gaswasser schon  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fertig gebildet. In der Regel wird aber durch Kalkmilch alles  $\text{NH}_4$ -Gas ausgetrieben und sogleich in HCl geleitet. Durch doppelte Umsetzung gewinnt man  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus Ammoniumbikarbonat und NaCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$  (Gentele, Ch. C. 1879. 688), aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und NaCl (in Lsg. oder auch durch Sublimation). Hennebutte und Mesnard (B. 12. 2389) und Duboc und Heuzey (D. 279. 94; Ch. C. 1891. [1] 437) zersetzen Ammoniumbikarbonat bezw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durch ein Doppelchlorür von Fe und Ca, erhalten aus Eisenerzen, HCl und  $\text{CaCl}_2$ . Das nach den angegebenen Methoden gewonnene  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist unrein und gelblich gefärbt; zur Reinigung wird es umkryst. oder der Sublimation (häufig unter Zusatz von Kohle) in eisernen Kesseln, Töpfen oder Glaskolben unterworfen. Bei der Fabrikation des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist Fe (in den Gefässen, der rohen HCl) sorgfältig auszuschliessen, weil es, einmal in den  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hineingelangt, auch durch Sublimation nicht abzuschcheiden ist. Die Trennung des Fe vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gelingt nur, wenn man vor der Sublimation oder dem Umkryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  saures Calciumphosphat oder Ammoniumphosphat beimischt.

Durch Sublimation wird  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Broten von vollkommen weisser, glänzender Farbe erhalten; der aus  $\text{H}_2\text{O}$  kryst. enthält oft nicht unbedeutende Mengen NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  etc.

Stas verfährt bei der Darstellung von völlig reinem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (der namentlich frei von organischen Salzen sein soll) folgendermaassen: Die ges. Lsg. wird mit  $\text{HNO}_3$  (vom SG. 1,4) gekocht bis zum Aufhören der Cl-Entwicklung, die verd. Flüss. mit Aetzkalk erh., das entweichende  $\text{NH}_3$  mit HCl neutralisirt und das beim Erkalten sich ausscheidende  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einem Kolben von hartem Natronkaliglas sublimirt (aus gewöhnlichem Glas nimmt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Spuren von Na auf). Man kann auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit Vitriolöl erhitzen, die dunkle Masse vorsichtig mit  $\text{HNO}_3$  behandeln und aus dem so gereinigten Sulfat wie oben  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  darstellen (Stas, Atomg. u. Proport. 1867. 49).

Eigenschaften. Octaëder des regulären Systems, mit Würfel- und anderen Flächen, zu federähnlichen Gebilden an einander gereiht, häufig verzerrt und dann vom Aussehen der Skalenoëder; zuweilen kommen auch tetragonale Krystallformen vor. Kryst. in der trapezoidrischen Hemiedrie (Naumann, J. pr. 50. 11, 310; Buchner, A. Ph.



[2] 147. 53). Geisenheimer und Leteur (C. r. 110. 576; Ch. C. 1890. [1] 794) beobachteten spitze Rhomboëder (aus Waschwässern von Platindoppelchloriden kryst.) (?) Geschmack scharf salzig, Reaktion neutral. SG. 1,45 (Watson), 1,50 (Kopp), 1,522 (Schröder; Schiff, A. 108. 23), 1,528 (Mohs), 1,533 bei 3,9° (Joule und Playfair, J. 1847/48. 58), 1,55 (Buignet, J. 1861. 15). Bei gewöhnlicher T. nicht flüchtig (Faraday), verflüchtigt sich schon bei Wasserbad-T. nicht unbeträchtlich (49% in 269 Stunden) (Kraut, Z. f. anorg. Ch. 5. 278), verdampft nahe bei Rothglut und sublimirt als lockeres Krystallpulver. Stas erhielt durch Sublimation zwei Modifikationen: im  $\text{NH}_4$ -Strom eine farblose, durchscheinende und dichte, im Vakuum bei möglichst niedriger T. eine durchsichtige, stark lichtbrechende. Beide Modifikationen besitzen verschiedenes SG.

In  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Wärmeabsorption lösl., Löslichkeit unter 718 mm Druck und bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110°
28,4	32,84	37,28	41,72	46,16	50,60	55,04	59,48	63,92	68,36	72,80	77,24

(Mulder, J. 1866. 66).

Nach Hauer (J. pr. 103. 114; J. 1868. 36) ist die Löslichkeit bei:

10	11	18,75°	beim Sied.
33,3	33,7	36,7	87,3

SG. bei dem Prozentgehalt:

5	10	15	20	25	26,197
1,0158	1,0308	1,0452	1,0593	1,0730	1,0760 (Gerlach, J. 1859. 42) bei 15°
1,0145	1,0293	1,0438	1,0579	1,0714	— (Schiff, A. 110. 74) bei 19°

SG. der bei 15° ges. Lsg. 1,0752 (Michel und Krafft, A. ch. [3] 41. 471; J. 1854. 295). Sied. der ges. Lsg. bei 115,8° und 718 mm Druck 115,8° (Alluard). In absolutem Alk. unlösl., in 100 Thln. Alk. vom SG. 0,939 bei 18° 12,6 Thle. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 129; J. 1865. 66); in 14 Thln. kochendem, absolutem Alk. 1 Thl. (Wenzel). Die Löslichkeit in wässriger HCl unterliegt den gleichen Regelmäßigkeiten, wie sie für die Lsg. von NaCl in dieser Säure bemerkt wurden (siehe NaCl) (Engel, C. r. 102. 619; Ch. C. 1886. 341; Jeannel, C. r. 103. 381). Nach Ditte (A. ch. [5] 22. 514) löst reine Salzsäure, enthaltend 60 HCl auf 100  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 12° 3,7 Thle.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Die Lsgn. absorbiren reichlich  $\text{NH}_3$  und zwar solche, in denen auf 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ :

		13,56 g	und	27,2 g $\text{NH}_4\text{Cl}$ kommen
bei	0°	87,25 g $\text{NH}_3$		84,00 g $\text{NH}_3$
"	8°	69,75 g "		66,75 g "
"	16°	56,75 g "		54,50 g "

(Raoult, A. ch. [5] 1. 268).

Ueber Eigenschaften der Lösungsgemische von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{NaNO}_3$ , KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  siehe Rüdorff (B. 6. 643, 482), mit  $\text{KClO}_3$ , KCl,  $\text{KNO}_3$  siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 108, 109), mit NaCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ebenda (II. 1. 222, 223). Optische Refraktion einer verd. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\mu = 0,370$ , Molekularrefraktion ( $\mu.M$ ) = 19,9 (Doumer, C. r. 110. 40).

Spez. Wärme von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zwischen  $15$  und  $45^\circ$   $0,373$  (Kopp, Spl. III. 1. 289), zwischen  $23$  und  $100^\circ$   $0,3908$  (Neumann, P. A. 126. 123), der Lsgn.:  $\text{NH}_4\text{Cl} + 7,5\text{H}_2\text{O} = 0,760$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} + 50\text{H}_2\text{O} = 0,937$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} + 200\text{H}_2\text{O} = 0,982$  bei  $18^\circ$  (J. Thomsen, P. A. 142. 337); von Lsgn., enthaltend auf 2 Aeq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	
	0,8850	0,9382	0,9670	} zwischen $20$ und $25^\circ$
Mol.-Wärme	891	1789	3585	

(Marignac, Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Latente Verdampfungswärme  $706000$  cal. (Marignac, A. 149. 354).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+75790$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 76). Neutralisationswärme von  $(2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$  gelöst  $+2\text{HCl}$  (gelöst)  $= +24540$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 316),  $+24900$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 189), von  $\text{NH}_3$  (Gas)  $+ \text{HCl}$  (Gas)  $= +41900$  cal. (J. Thomsen l. c. II. 75),  $+42500$  (Berthelot l. c.). Lösungswärme  $-3880$  cal. (J. Thomsen l. c. III. 187), die Verdünnungswärme ist negativ und unbedeutend (J. Thomsen l. c. III. 109). Reaktionswärme:  $\text{NaOH}$  (gelöst)  $+ \text{NH}_4\text{Cl}$  (gelöst)  $= +1070$  cal. (Berthelot, B. 8. 980). Beim Verdampfen zerfällt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ . Diese Dissociation ist gekennzeichnet durch die D.; während sie für gasförmiges  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach der Berechnung  $1,847$  ist, fanden Bineau (A. ch. 68. 416) sie  $= 0,89$  (die Hälfte), Deville und Troost (C. r. 49. 223; 56. 891; A. 113. 42; 127. 274)  $= 1,01$  bei  $350^\circ$  (entsprechend  $17,2\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampf und  $82,8\%$   $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ -Gas), bei  $1040^\circ = 1,00$ . Neuberg allein beobachtete die D.  $1,68$  bis  $1,71$ , bei welcher die Dissociation des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampfes nur gering sein konnte (B. 24. 2543; Ch. C. 1891. [2] 788).

D. bei verschiedenen Tn., in Luft und in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre nach Pullinger und Gardner (Ch. N. 63. 80; Ch. C. 1891. [1] 487):

bei	in Luft	in $\text{NH}_3$
Rothglut	0,926	—
$448^\circ$	0,983 bis 0,932	0,939 bis 0,944 bis 1,009
$360^\circ$	0,944	1,128 bis 1,141
$300^\circ$	0,9982 bis 0,986 bis 0,85	nur unbedeutende Mengen verflüchtigt.

Gegenüber der Annahme von Deville, dass dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine abnorme D. zukomme, ist nach den folgenden Beobachtungen die Dissociation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Gaszustande als erwiesen zu erachten (H. Kopp, A. 105. 391; 127. 113):  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampf zeigt zum Theil (das spez. leichtere Gas) alkalische, zum Theil (das spez. schwerere) saure Reaktion (Vorlesungsversuche von Böttlinger, B. 11. 2004; Tommasi, B. 14. 353; Blochmann, B. 24. 2765; Ch. C. 1891. [2] 788). Bei der Diffusion durch ein Diaphragma (Asbestpfropfen) trennen sich  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  und können gesondert nachgewiesen werden (Apparate von Pebal, A. 123. 190; J. 1862. 5; Than, A. 131. 129; J. 1864. 77). Bei  $350^\circ$  vereinigen sich  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  nicht zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , weshalb auch keine bemerkenswerthe T.-Änderung beim Vermischen der Gase zu beobachten ist (Than l. c., gegen Deville, C. r. 56. 729; A. 127. 108; J. 1863. 40; C. r. 59. 1157; J. 1864. 80). Marignac fand (B. 1. 252), dass die latente Verdampfungswärme von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $706000$  cal.) fast übereinstimmt mit der Vereinigungswärme von  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  im



gasförmigen Zustände (715500 cal. nach Favre und Silbermann), Horstmann bestätigte diese Beobachtung (B. 2. 137, daselbst auch Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dampftension von T. und Druck). Siehe ferner Wanklyn (Phil. Mag. [4] 29. 112; J. 1864. 82), Kekulé (A. 106. 143), Cannizzaro (J. 1859. 12), Wurtz (Répert. chim. 2. 38; J. 1859. 30), Marignac (J. 1863. 41; J. 1864. 83), Wanklyn und Robinson (C. r. 56. 1237; J. 1863. 40), Pogiale (J. Pharm. [4] 1. 369); Nachweis der übrigen Litteratur siehe in Gmelin-Kraut (I. 2. 567).

Auch in wässriger Lsg. zersetzt sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beim Erhitzen in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  (Fittig, A. 128. 189; J. 1863. 174); die Lsg. verliert zuerst  $\text{NH}_3$  und reagiert dann sauer; der Dampf einer Salmiaklsg. reagiert schon beim Erwärmen der Lsg. auf  $37^\circ$  alkalisch (Leeds, Am. 1874. [3] 7. 197). Zuletzt verflüchtigt sich mit  $\text{NH}_3$  auch etwas  $\text{HCl}$  (Fittig, A. 128. 189; J. 1863. 174; Dibbits, B. 5. 820).

K entwickelt beim Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 Vol.  $\text{NH}_3$  und 1 Vol. H (Davy); auch andere Metalle, wie Fe, wirken in gleicher Weise. Bei Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  entsteht hauptsächlich  $\text{NO}$ , daneben in geringer Menge  $\text{Cl}$  und  $\text{NOCl}$  (Mathews, Ch. N. 58. 263; Ch. C. 1889. [1] 8). Aus der siedenden Lsg. macht  $\text{KNO}_3$  N frei nach der Gleichung:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3 = \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  (Wright, Ch. N. 43. 244; Ch. C. 1881. 402). Schmelzendes  $\text{KNO}_3$  wirkt sehr heftig (unter Lichterscheinung) ein; die Natur der Zersetzungsprodukte hängt von der T. ab; gewöhnlich entstehen  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , wahrscheinlich auch N. Wird  $\text{KNO}_3$  in Lsg. verwendet, so entweicht nur N (Tommasi, Ch. N. 43. 241; B. 14. 1561; Ch. C. 1881. 401).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wandelt in der Glühhitze viele Salze und Oxyde in Chloride um. Bei der Elektrolyse werden weder H noch N frei; am positiven Pol scheidet sich ein Tropfen Chlorstickstoff ab (Böttger; Kolbe, A. 64. 236). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 568).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kryst. mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  in den mannigfaltigsten Verhältnissen zusammen; mit  $\text{KCl}$  stets in Würfeln; aus Lsgn., die auf 1 Aeq.  $\text{NaCl}$  1 bis 53 Aeq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthalten, in Nadeln (Chevreul, C. r. 85. 493).

**Anwendung.** In der Medizin, beim Verzinnen und Verzinken von Cu, Fe, Messing, beim Löthen, in der Zeugdruckerei, Farbfabrikation und zur Herstellung anderer  $\text{NH}_4$ -Verbindungen.

Troost zeigte (C. r. 88. 578; Ch. C. 1879. 323), dass  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  auch in anderen Verhältnissen als zu gleichen Aequivalenten sich vereinigen. Wird  $\text{HCl}$ -Gas mit einem grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$ -Gas neutralisirt, die Verbindung dest. und das Destillat stark abgekühlt, so scheiden sich die folgenden Verbindungen ab:

**Chlorwasserstofftetrammoniak**  $\text{HCl}, 4\text{NH}_3$ , S.  $+7^\circ$ ; nach der Dampftension ist diese Substanz als Verbindung anzusehen.

**Chlorwasserstoffheptammoniak**  $\text{HCl}, 7\text{NH}_3$ , S.  $-18^\circ$ , erstarrt bei  $-40^\circ$ . Bei beiden Verbindungen nimmt die Dissociationsspannung mit der T. rasch zu.

**Chlorjodammoniumchlorid**  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{JCl}_3$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  in konz.  $\text{HCl}$ . Beim Einleiten von  $\text{Cl}$  in konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{J}$ ; beim Vermischen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. mit wässrigem  $\text{JCl}_3$ . Goldgelbe

Nadeln, die beim Erhitzen verdampfen und bei längerem Erhitzen alles  $\text{JCl}_3$  abgeben. In 38,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , in 6,9 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Rammelsberg, P. A. 44. 555; Berz. J. 19. 238).  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  fallen aus der Lsg. J. Verhalten im übrigen wie bei  $\text{KCl}$ ,  $\text{JCl}_3$  (Filhol, J. P. 25. 441; Berz. J. 20. [2] 110).

**Ammoniumhypochlorit.** Eine Mischung von  $\text{HClO}$  (sehr verd.) und  $\text{NH}_3$  entfärbt Indiglg., entwickelt aber beständig N (Balard). Eine ähnliche Flüss. erhält man aus wässerigem Chlorkalk mit einem Gemisch aus Ammoniumkarbonat und  $\text{NH}_3$  (Soubeiran, A. ch. 48. 141). Ein Gemisch von Chlorwasser mit einem Ueberschuss von  $\text{NH}_3$  riecht wie  $\text{HClO}$ , wirkt stark oxydirend (zerstört Indigo, bläut KJ-Stärke etc.), verliert aber diese Eigenschaften bald und entwickelt N (Schönbein, J. pr. 84. 385; J. 1861. 143). Beim Vermischen äquivalenter Mengen eines Hypochlorits mit einem  $\text{NH}_4$ -Salz wird kein Cl entwickelt; in der Flüss. ist eine leicht zu verflüchtigende Verbindung enthalten, die abdest. werden kann und aus gleichen Aeq.  $\text{HClO}$  und  $\text{NH}_3$  zusammengesetzt ist: sie wirkt ebenfalls stark oxydirend. Die gleiche Eigenschaft erlangt die Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei der Elektrolyse (Armstrong vermuthet darin eine Verbindung  $\text{NH}_2\text{Cl}$  oder eine ähnliche) (Cross und Bevan, Ch. N. 61. 117; Soc. 1890. 22; Ch. C. 1890. [1] 667; B. 24. 689c).

**Ammoniumchlorit.** Die Lsg. von chloriger Säure gibt beim Sättigen mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  eine bleichende Flüss., welche sich beim Eindampfen zersetzt (Millon).

**Ammoniumchlorat**  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ ; MG. 101,26; 100 Thle. enthalten 17,74  $\text{NH}_4$ , 34,93 Cl, 47,28 O; wird durch Neutralisation von  $\text{HClO}_3$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  oder Ammoniumkarbonat, ferner durch doppelte Umsetzung von Baryum-, Strontium-, Calciumchlorat mit Ammoniumkarbonat, von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  oder Ammoniumbitartrat (Woyfor, Phil. Mag. 23. 75; Berz. J. 24. 199), mit Kaliumchlorat erhalten (Gay-Lussac; Chenevix; Wächter; Berzelius; siehe auch Graham-Otto, III. 1884. 488). In kleinen Mengen entsteht  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  beim Einwirken von Cl auf  $\text{NH}_3$  (Schönbein; Fresenius, Fr. 2. 59; J. 1863. 157). Feine Nadeln oder wasserfreie Säulen (Wächter), von stechendem Geschmack. Zersetzt sich bei  $102^\circ$  (Wächter), explodirt bisweilen von selbst mit grösster Heftigkeit; mit brennbaren Körpern gemischt detonirt es durch Schlag (Mitscherlich, P. A. 52. 85); Zersetzungsprodukte (bei gelinder Erwärmung): Cl, N, wenig O,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Vauquelin). In  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Alk. lösl., unlösl. in absolutem Alk. (Wächter, J. pr. 30. 321; Berzel. J. 24. 164).

**Ammoniumperchlorat**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ; MG. 117,22; 100 Thle. enthalten 15,36  $\text{NH}_4$ , 30,17 Cl, 54,47 O; aus dem Ba-Salz und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  erhalten. Schlösing (C. r. 73. 1269; D. 203. 119) löst das beim Erhitzen von  $\text{NaClO}_3$  bleibende Gemenge von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaClO}_4$  in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. ausgeschiedenes  $\text{NaCl}$  (mit etwas  $\text{NaClO}_3$ ) ab und vermischt heiss mit konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg.; nach dem Erkalten kryst.  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  rhombisch, isomorph mit  $\text{KClO}_4$  (Mitscherlich, P. A. 25. 300; Roscoe, A. 125. 346; J. 1861. 147). SG. 1,89



(Mittel) (Clarke, B. 12. 1398). In 5 Thln. kaltem  $H_2O$  lösl., in Alk. unlösl. (Serullas, A. ch. 46. 304). Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. für 1 g  $NH_4ClO_4$  in 100 g  $H_2O$  0,252°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 29,7 (Raoult, C. r. 98. 810). Beim Erhitzen auf dem Pt-Blech zersetzt sich das Salz in  $NH_4Cl$  und  $Cl$  (und  $O$ ?) (Groth), nach Berthelot (s. unten) in  $Cl$ ,  $O$  und  $H_2O$ . Mit schwachem Königswasser verdampft, hinterlässt es keinen Rückstand (Schlössing).

Neutralisationswärme von  $HClO_4$  (gel.) +  $NH_3$  (gel.) = +12900 cal. Lösungswärme — 6360 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen + 79700 cal. Bei der Zersetzung:  $NH_4ClO_4 = Cl + O_2 + N + 2H_2O$  (Gas) werden 38300 cal. frei (Berthelot, A. ch. [5] 27. 218).

## Ammonium und Brom.

### Ammoniumbromid.

#### Brom ammonium.

$NH_4Br$ ; MG. 97,76; 100 Thle. enthalten 18,42  $NH_4$ , 81,58 Br.

Gleiche Volumen  $NH_3$  und  $HBr$  vereinigen sich zu  $NH_4Br$ , ebenso die Lsgn. beider.  $NH_3$ -Flüss. gibt mit Br unter Entwicklung von N  $NH_4Br$  nach:  $4NH_3 + 3Br = 3NH_4Br + N$ . Farblose Säulen von scharf salzigem Geschmack, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren; nur zu Anfang entwickelt sich  $NH_3$ . SG. 2,379 bei 3,9° (Schröder), 2,266 (Bödecker), 2,327 (kryst.), 2,3394 (sublimirt) (Eder, M. 1880. 948; B. 14. 511). D. bei 440° 1,67, bei 880° 1,71 (die berechnete 1,69) (Deville und Troost, C. r. 56. 891; J. 1863. 37). Löst sich bei 10° in 1,51, bei 16° in 1,39, bei 30° in 1,23, bei 50° in 1,06, bei 100° in 0,78 Thln.  $H_2O$ , in 32,3 Thln. Alk. bei 15°, bei Siede-T. in 9,5 Thln., in 809 Thln. Ae. lösl. SG. der Lsgn. beim Prozentgehalt:

5	10	15	20	30	41.09
1,0326	1,0652	1,0960	1,1285	1,1921	1,2920

Beim Mischen von 25 g des Salzes mit 50 g  $H_2O$  von 15,1° wird die T. um 16,2° erniedrigt (Eder l. c.).

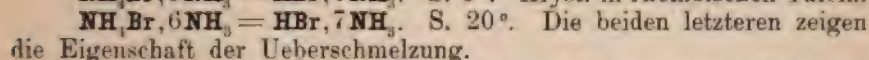
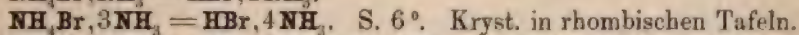
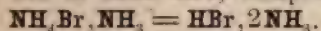
An der Luft färbt sich  $NH_4Br$  gelb und reagirt dann sauer. Die Lsg. gibt schon bei niedriger T.  $NH_3$  ab, namentlich, wenn Luft durchgeleitet wird (bei 30°) (Eder l. c.).  $H_2SO_4$  färbt die Lsg. gelb in Folge Bildung von Brombromammonium (Thümmel, A. P. [3] 26. 1124; Ch. C. 1889. [1] 180, 569), die Färbung verschwindet allmählich, während Entwicklung von N eintritt. Nach Bosetti (A. P. [3] 27. 120; Ch. C. 1889. [1] 411) rührt die Gelbfärbung von O-haltigen Verbindungen her, die auch beim Eintragen von Br in  $NH_3$  auftreten sollen (Ammoniumhypobromit?).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen + 65350 cal., bei der Vereinigung von  $NH_3$  und  $HBr$  im gasförmigen Zustand + 45020 cal. Lösungswärme — 4380 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 75, 76; III. 187).

$\text{NH}_4\text{Br}$  wird in der Photographie zur Herstellung von lichtempfindlichem  $\text{AgBr}$  verwendet.

Wie mit  $\text{KBr}$  und  $\text{NaBr}$  verbindet sich  $\text{HBr}$  auch mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; aus dem Produkt wird durch  $\text{Hg}$   $\text{H}$  frei gemacht (Berthelot, A. ch. [5] 23. 98).

**Ammoniumbromidammoniakverbindungen.** Auf gleiche Weise wie die Ammoniumchloridammoniakverbindungen erhielt Troost (C. r. 92. 715; Ch. C. 1881. 296) entsprechende Verbindungen von  $\text{NH}_4\text{Br}$ .



Die beiden erstgenannten Doppelverbindungen erhielt Bakhuis-Roozeboom (Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas 4. 361; Ch. C. 1886. 498), indem er  $\text{NH}_4\text{Br}$  in Pulverform einem Strome von gasförmigem  $\text{NH}_3$  aussetzte; es verwandelte sich alsdann das Pulver unterhalb  $5^\circ$  in eine kohärente Masse von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{Br}, \text{NH}_3$ . Der Dissociationsdruck einer Lsg. von  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4\text{Br}$  ist bei Lsgn. mit 1,02 bis 0,09 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Br}$  und bei einer T. von  $-12^\circ$  konstant (Kuriloff, J. russ. chem. phys. Ges. [1] 25. 170; Ch. C. 1893. [2] 467). Bei weiterem Zuleiten von  $\text{NH}_3$  ging die Lsg. in eine farblose, ölige Flüss. über, deren Zusammensetzung nicht konstant war, aus der aber beim Abkühlen die Verbindung  $\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$  kryst. (S. derselben nach Bakhuis-Roozeboom  $8,5^\circ$ ). Die beschriebene Flüss. ist eine Mischung beider Verbindungen, ihre Dampftension steigt mit der T., ist aber, nachdem  $\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$  abgeschieden und nur  $\text{NH}_4\text{Br}, \text{NH}_3$  zurückgeblieben ist, bis zu einer bestimmten T. konstant. Der S. der Mischung ist niedriger als der von  $\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$  allein. Da die Dampftension sich mit der T. kontinuierlich ändert, so scheint es, dass in dem flüss. Gemische beider Verbindungen  $\text{NH}_3$  ganz gleichartig gebunden ist und sich erst beim Festwerden Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen bilden.

**Ammoniumtribromid** entsteht beim Auflösen von  $\text{Br}$  in ges. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Säulenförmige (rhombische oder monokline) Kryst. von der Farbe des Kaliumbichromats, die an der Luft schnell alles  $\text{Br}$  verlieren und es an Schwefelkohlenstoff oder Chloroform abgeben (Bakhuis-Roozeboom, B. 14. 2398).

**Ammoniumhypobromit.** Die beim Vermischen von 10 % iger, auf  $0^\circ$  abgekühlter  $\text{NH}_3$ -Flüss. mit  $\text{Br}$  erhaltene Lsg. enthält nach Maumené (C. r. 70. 147; Ch. C. 1870. 199)  $\text{NH}_3 \cdot \text{HBr}$ , nach Kraut vielleicht Hypobromit und  $\text{NH}_4\text{Br}$  (Gmelin-Kraut, I. 2. 560).

**Ammoniumbromat**, aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{HBrO}_3$ -Lsg. oder aus  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  und Ammoniumkarbonat in farblosen Nadeln von stechendem Geschmack erhalten, die regelmässig nach kurzer Zeit verpuffen, wobei  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{N}$  und  $\text{O}$  entstehen (Löwig; Rammelsberg, P. A. 52. 85).



## Ammonium und Jod.

### Ammoniumjodid.

#### J o d a m m o n i u m.

$\text{NH}_4\text{J}$ ; MG. 144,54; 100 Thle. enthalten 12,46  $\text{NH}_3$ , 87,54 J.

Bildungsweisen analog denen von  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Beim Vermischen von Jodwasser mit  $\text{NH}_3$ -Flüss. entsteht neben  $\text{NH}_4\text{J}$  eine geringe Menge Ammoniumjodat. — Darstellung. Man fällt Eisenjodür mit Ammoniumkarbonat. Nach Jacobsen (N. J. Ph. 20. 91; Ch. C. 1864. 192; J. 1863. 173) sind die Lsgn. gleicher Aeq. KJ und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  miteinander zu mischen;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wird durch Alk. (15% des angewandten  $\text{H}_2\text{O}$ ) abgeschieden und die Lsg. zur Krystallisation eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von etwas Ammoniumtartrat) (Gmelin-Kraut, I. 2. 556). Nach Beyer (D. 171. 467) werden die Lsgn. von KJ und Weinsäure gemischt; aus der Flüss. scheidet sich in der Kälte Weinstein ab; das Filtr. wird mit Ammoniumkarbonat neutralisirt und dann zur Trockne eingedampft. Eigenschaften. Farblose Würfel vom SG. 2,498 (Bödeker). Verdampft bei Luftabschluss unzersetzt, bei Luftzutritt entsteht ein gelbes Sublimat. D. bei  $440^\circ$  2,59, bei  $860^\circ$  2,78 (berechnet 2,503) (Deville und Troost). Zerfliesslich, auch in Alk. lösl. Die Lsg. färbt sich an der Luft gelb und löst J zu einer dunkelbraunen Flüss. (s. unten).  $\text{NH}_4\text{J}$ -Dampf wird erst bei  $360^\circ$  bis  $440^\circ$  von HCl-Gas zersetzt (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 200; J. 1867. 174); der Dampf von  $\text{SO}_3$  erzeugt eine rothgelbe Masse unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  (H. Rose). HJ greift das Salz bei  $280^\circ$  noch nicht merklich an (Berthelot, Bl. [2] 9. 179). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +49310 cal., bei Vereinigung von  $\text{NH}_3$  und HJ im gasförmigen Zustande +43460 cal. Lösungswärme —3550 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. II. 75, 76; III. 187).

**Ammoniumjodidammoniakverbindungen.** HJ vereinigt sich mit  $\text{NH}_3$  noch in folgenden Verhältnissen:

**HJ, 2 $\text{NH}_3$ ;**

**HJ, 4 $\text{NH}_3$ .** S. —  $12^\circ$ ;

**HJ, 7 $\text{NH}_3$ .** S. —  $27^\circ$ . Bei der letzteren Verbindung ist die Dissoziationsspannung bedeutend (für  $0^\circ$  1250 mm) und steigt mit der T. sehr rasch (Troost, C. r. 92. 715; Ch. C. 1881. 296).

**Jodammoniumjodid**  $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{J}$  scheidet sich aus der Lsg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder Ammoniumkarbonat mit KOH und J als braunschwarze Flüss. ab (Guthrie, Soc. [2] 1. 239; Ch. C. 1864. 36; J. 1863. 173). Dieselbe Verbindung erhielt Seamon durch Einwirkung von trockenem  $\text{NH}_3$  auf J (Ch. N. 44. 188; Ch. C. 1881. 786). Zerfällt an trockener Luft in J und  $\text{NH}_3$ . In Alk. und Ae. lösl.  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es in N, Jodstickstoff und eine rothbraune Lsg. von J, HJ und  $\text{NH}_4\text{J}$  (siehe Gmelin-Kraut, I. 2. 557).

**Ammoniumtrijodid.** Die beim Lösen von J in  $\text{NH}_4\text{J}$  erhaltene

dunkelbraune Flüss. gibt beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelblaue Prismen, die in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind, durch eine grössere Menge zersetzt werden (Johnson, B. 11. 1268).

**Ammoniumhypojodit.** Die Mischung von J-Wasser mit  $\text{NH}_3$ -Flüss. wirkt anfangs bleichend, verliert aber diese Eigenschaft bald; die Flüss. enthält endlich  $\text{NH}_4\text{J}$  und  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  (siehe Gmelin-Kraut, I. 2. 289, 495).

**Ammoniumjodate. Neutrales,  $\text{NH}_4\text{JO}_3$**  scheidet sich als Krystallpulver beim Neutralisiren von  $\text{HJO}_3$ -Lsg. oder  $\text{JCl}$  mit  $\text{NH}_3$  oder Ammoniumkarbonat aus; kryst. beim langsamen Verdunsten der Lsg. in farblosen Prismen des quadratischen Systems (Marignac, A. Min. [5] 9. 1). Ueber die Bildung aus J-Wasser und  $\text{NH}_3$  siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 289, 495). SG. 3,315 (Mittel) bei  $12,5^\circ$  (Clarke, Am. [3] 14. 281). Die Kryst. wirken auf das polarisirte Licht; sie zersetzen sich bei  $150^\circ$  unter Zischen in J,  $\text{H}_2\text{O}$ , N und O (Rammelsberg). Mit  $\text{HCl}$  entsteht  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{JCl}_3$  (s. oben).

$\text{NH}_4\text{JO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhielt Ditte (A. ch. [6] 21. 147).

**Ammoniumbijodat  $\text{NH}_4\text{JO}_3$ ,  $\text{HJO}_3$**  aus vorigem und der äquivalenten Menge  $\text{HJO}_3$ . Glänzende Kryst.

**Ammoniumtrijodat  $\text{NH}_4\text{JO}_3, 2\text{HJO}_3$** , aus 1 Aeq.  $\text{NH}_3$  und 3 Aeq.  $\text{HJO}_3$ , aus den beiden vorigen durch einen Ueberschuss von  $\text{HJO}_3$ , ferner aus dem neutralen Salz und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Ditte l. c.; Blomstrand, J. pr. [2] 40. 335). Klare, trikline Prismen.

**Ammoniumperjodate. Monoammoniumperjodat.** Ammoniummetahyperjodat  $\text{NH}_4\text{JO}_4$  entsteht beim Sättigen von Ueberjodsäurelsg. mit dem halben Aeq.  $\text{NH}_3$  als krystallinischer Niederschlag oder (aus heisser Lsg.) in weissen, tetragonalen Kryst. Wird beim Erhitzen unter Detonation in J, N, O,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerl., die Lsg. reagirt sauer (Rammelsberg und Groth, P. A. 134. 379).

$\text{NH}_4\text{JO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  erwähnt Ihre (B. 3. 316),

$\text{NH}_4\text{JO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  Langlois (A. ch. [3] 34. 257; A. 83. 153).

**Tetraammoniumperjodat, Ammoniumdimesohyperjodat**  $(\text{NH}_4)_2\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Neutralisation der Säure mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  in farblosen, rhomboëdrischen Kryst. erhalten, die bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  (zugleich mit etwas  $\text{NH}_3$ ) verlieren und bei  $170^\circ$  verpuffen (Rammelsberg l. c.).

$(\text{NH}_4)_2\text{Li}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 7\text{H}_2\text{O}$  ist von Ihre aus der Lsg. von  $\text{LiNO}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{JO}_4$  durch  $\text{NH}_3$  in körnigen (anscheinend monoklinen) Kryst. abgeschieden worden, die bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und einen Theil des  $\text{NH}_3$  verlieren (Ihre, Om Oefverjodsyrens Mättningskapacitet 1869. 15).

## Ammonium und Fluor.

**Ammoniumfluorid**, neutrales Fluorammonium  $\text{NH}_4\text{Fl}$ ; MG. 37,11; 100 Thle. enthalten 48,53  $\text{NH}_4$ , 51,47 Fl. Bildung und Darstellung. Durch Neutralisation von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HFl}$  (im gasförmigen Zustand oder in Lsg.). Zur Darstellung erh. man nach Berzelius ein trockenes Gemenge von 1 Thl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 2,5 Thln.



NaFl im Pt-Tiegel mit (durch  $H_2O$ ) kalt gehaltenem Deckel; es sublimirt dann reines  $NH_4Fl$  in kleinen Säulen (vergl. Graham-Otto, III. 1884. 487). — Eigenschaften. Luftbeständig (nach Marignac aber zerfliesslich), Geschmack stechend salzig; schmelzbar, sublimirt leichter als  $NH_4Cl$ . Leicht in  $H_2O$ , wenig in Alk. lösl. Bei Gegenwart von  $H_2O$  verliert es  $NH_3$  und wird zu saurem Salz. Greift im trockenen und feuchten Zustande Glas an (wobei  $NH_3$  und  $[NH_4]_2SiFl_6$  entstehen) (siehe auch Gmelin-Kraut, I. 2. 575).

Neutralisationswärme:  $NH_3$  (gelöst) +  $HFl$  (gelöst) =  $NH_4Fl$  (gelöst) = +15200 cal.;  $NH_3$  (Gas) +  $HFl$  (Gas) =  $NH_4Fl$  (fest) = +37300 cal. Lösungswärme — 1500 cal. (Favre; Guntz, C. r. 97. 1483; A. ch. [6] 3. 34; Ch. C. 1884. 99).

$NH_4Fl$  verschluckt viel  $NH_3$ , das beim Sublimiren wieder abgegeben wird; Berzelius nahm daher an, dass auch ein basisches Salz existire.

**Fluorwasserstofffluorammonium**, saures Fluorammonium  $NH_4Fl, HFl$ ; MG. 57,21; 100 Thle. enthalten 31,48  $NH_4$ , 1,75 H, 66,77 Fl; aus vorigem durch Zersetzung mit  $H_2O$  erhalten (Abdampfen der Lsg. bei 34 bis 40°, Berzelius). Nach H. Rose (P. A. 108. 19) wird  $HFl$  mit  $NH_3$  unter Zusatz von Ammoniumkarbonat und  $(NH_4)_2S$  übersättigt, das Filtr. im Pt-Tiegel unter Zusatz von festem Ammoniumkarbonat zur Trockne verdampft. (In Guttapercha aufzubewahren.) Körnige, nach Gmelin säulenförmige, rhombische (Marignac, A. Min. [5] 15. 221) Kryst. vom SG. 1,211 (Bödecker), zerfliesslich (nach Marignac sehr wenig). Wird in der Hitze als weisser, eingethmet giftig wirkender Rauch verflüchtigt. Zersetzt die Silikate vollständiger als  $HFl$ , wenn es mit diesen gemengt zur Rothglut erh. wird (H. Rose).

## Ammonium und Schwefel.

### Ammoniumsulfid.

#### Schwefelammonium.

$(NH_4)_2S$ ; MG. 68,00; 100 Thle. enthalten 52,97  $NN_4$ , 47,03 S.

Entsteht aus 2 Vol.  $NH_3$  und 1 Vol.  $H_2S$  bei  $-18^\circ$  in farblosen Kryst. von stark alkalischer Reaktion, die bei gewöhnlicher T. die Hälfte des  $NH_3$  verlieren (Bineau, A. ch. 70. 261; Berz. J. 20. [2] 137).  $(NH_4)_2S$  kann deswegen bei gewöhnlicher T. nicht in Gasform bestehen; werden  $H_2S$  und  $NH_3$  in beliebigen Verhältnissen gemengt, so tritt bei Tn. über  $57^\circ$  keine Verdichtung ein (Horstmann, Spl. 6. 74; gegen Deville und Troost, C. r. 56. 891; J. 1863. 17). Bei  $80^\circ$  ist nach Salet (C. r. 86. 1080; Ch. C. 1878. 433) die D. in der That gleich der von  $2NH_3 + H_2S$ . Die Dampftension ist bei Anwesenheit eines Ueberschusses von einem der Komponenten kleiner als die Summe der Tensionen des freien Gases und von  $(NH_4)_2S$ , besonders bei höherer T. (Isambert, C. r. 92. 919; Ch. C. 1881. 436). Die wässrige Lsg. erhält man, wenn man 1 Vol.  $NH_3$ -Flüss. mit  $H_2S$  sättigt und noch

1 Vol.  $\text{NH}_3$  zuffügt. Farblose, alkalische Flüss., die nach  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  riecht und sich an der Luft unter Gelbfärbung zersetzt. Dabei findet vorwiegend die Zersetzung statt:  $2(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gibt S ab, der sich oft krystallinisch ausscheidet. Zugleich wird ein Theil des S zu  $\text{SO}_2$  oxydirt, das sich mit Ammoniumsulfid zu Ammoniumthiosulfat verbindet. Endprodukt der Oxydation ist eine Lsg. von Thiosulfat mit einem Niederschlag von S (s. auch Graham-Otto, III. 1884. 508; Gmelin-Kraut, I. 2. 249). Neutralisationswärme von  $2\text{NH}_3$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{S}$  (gelöst) = +6200 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 187). Wird festes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in  $\text{NH}_3$ -Flüss. von  $0^\circ$  gelöst, so kryst. die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 4\text{NH}_3$  (Maumené, C. r. 88. 506).

Bei Vereinigung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit einem grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$ -Gas erhielt Bloxam (Ch. N. 68. 97; Ch. C. 1893. [2] 643) ein Oel von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_3$  (?).

### Ammoniumsulfhydrat.

#### Schwefelwasserstoffammoniak.

$(\text{NH}_4)\text{SH}$ ; MG. 50,99; 100 Thle. enthalten 35,32  $\text{NH}_4$ , 1,96 H, 62,72 S.

$\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  vereinigen sich, in beliebigem Verhältniss gemischt, bei höherer T. stets zu gleichen Volumen, also zu dieser Verbindung (Bineau, A. 67. 230; 68. 435). Beim Abkühlen auf  $0^\circ$  erscheinen dann rhombische Blättchen, die bei gewöhnlicher T. verdampfen, alkalisch reagiren und nach  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  riechen (Troost, C. r. 88. 1267; Ch. C. 1879. 498; Bloxam, Ch. N. 68. 97; Ch. C. 1893. [2] 643). Bei starkem Abkühlen des Gasgemisches (auf  $-8$  und  $-55^\circ$ ) erhielt Troost weitere Krystallabscheidungen, deren Eigenschaften und Dissociationstensionen nicht sicher bestimmt werden konnten. Die D. ist nach Bineau 0,884 bei  $56,7^\circ$ , 0,89 nach Deville und Troost, demnach bestehen bei dieser T.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  unverbunden neben einander (H. Kopp, A. 105. 390). Engel und Moitessier (C. r. 88. 1201; Ch. C. 1879. 498) behaupten, dass bei gewöhnlicher T. sich 2 Vol.  $\text{NH}_3$  und 1 Vol.  $\text{H}_2\text{S}$  unter Kondensation um ein Drittel vereinigen, demnach in ein Gemenge von  $\text{NH}_4\text{SH}$  und  $\text{NH}_3$  übergehen. Dem widersprechen die Beobachtungen von Horstmann (Spl. 6. 74; C. r. 85. 229; Ch. C. 1877. 626) und Isambert (C. r. 95. 1355; Ch. C. 1883. 82; B. 16. 220). Die Verdampfungswärme von  $\text{NH}_4\text{SH}$  ist zwischen  $27$  und  $132^\circ$  sehr annähernd 23000 cal., welchen Werth Berthelot auch als Bildungswärme von  $\text{NH}_4\text{SH}$  aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  im gasförmigen Zustande fand. Ueberdies ist das Verhältniss  $\frac{P_0 V_0}{PV}$  ( $P$ =Druck,

$V$ =Volumen) in der Nähe des Sättigungspunktes fast 1, nämlich 1,007 bis 1,008, d. h. das Gasgemenge ist beim Sättigungspunkt nicht kondensirt (für kondensirbare Gase wächst nach den Untersuchungen von Regnault, Bineau, Herwig jener Verhältnisswerth rasch). Die farblose Lsg. des Sulfhydrats wird auch durch Sättigen von  $\text{NH}_3$ -Flüss. bei Luftabschluss mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten, im Grossen aus den  $\text{Na}_2\text{S}$ -haltigen Sodarückständen beim Erhitzen mit  $\text{NH}_4$ -Salzen im Dampfstrom oder



durch Erhitzen von Ammoniumkarbonat oder Gaswasser mit  $\text{Na}_2\text{S}$  dargestellt (Laming, W. 1863. 713; 1864. 168; Spence, Ch. N. 14. 272; W. 1867. 230; Gmelin-Kraut I. 2. 540). Die Lsg. gibt bei Oxydation an der Luft dieselben Endprodukte wie  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Auch in Alk. lösl.; durch Oxydation bilden sich in der alkoholischen Lsg. Aethylsulfid, Ammoniumthiosulfat und S (Wetherill, Am. [2] 40. 338; J. 1865. 138).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$   $0,703^\circ$ , molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $35,9$  (Raoult, C. r. 98. 510). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+39700$  cal., aus  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$  (gasförmig)  $+22440$  cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 75),  $+23000$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 187).

Eine konz. wässrige Ammoniakflüss. vom SG. 0,88 nimmt nur 75% des zur Bildung von  $\text{NH}_4\text{SH}$  nöthigen  $\text{H}_2\text{S}$  auf; aus der Lsg. kryst. nach dem Abkühlen eine Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_4\text{SH}$ , deren Zusammensetzung dem in der Lsg. stattfindenden Verhältniss von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  entspricht. Relativ grössere Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  werden von einer weniger konz. Ammoniakflüss. aufgenommen; so entsteht in einer Mischung aus 1 Vol.  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,88 und 4 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  das Sulfhydrat  $\text{NH}_4\text{SH}$ .

Die Doppelsulfide  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 12\text{NH}_4\text{SH}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 18\text{NH}_4\text{SH}$  kryst. aus der bei  $0^\circ$  mit konz. Ammoniakflüss. ges. Lsg. von  $\text{H}_2\text{S}$ . Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung bilden sich beim Mischen von  $\text{H}_2\text{S}$  mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ -Gas (Bloxam, Ch. N. 68. 97; Ch. C. 1893. [2] 643).

**Ammoniumtetrasulfid, Vierfachschwefelammonium**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ . Leitet man in die Mutterlauge von kryst.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  abwechselnd  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  unter Abkühlen, so scheidet sich ein schwefelgelber Krystallbrei ab, aus welchem durch Umkryst. citronengelbe Kryst. erhalten werden. Diese halten sich nur in Berührung mit der Mutterlauge unverändert, werden an der Luft opak und zersetzen sich schon beim gelinden Erwärmen in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und S. In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl.; die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  setzt S ab. HCl fällt unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  drei Viertel des S (Fritzsche, J. pr. 32. 313; Berz. J. 25. 141; Sabatier, A. ch. [5] 22. 73). Lösungswärme  $-8200$  cal. bei  $11,5^\circ$ . Bei der Reaktion mit J und HCl werden  $16600$  cal. frei. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+79060$  cal., aus  $2\text{NH}_3(\text{Gas}) + \text{H}_2\text{S}(\text{Gas}) + \text{S}_3(\text{fest}) = (\text{NH}_4)_2\text{S}_4(\text{fest}) = +40000$  cal. (Sabatier l. c.).

**Ammoniumpentasulfid, Fünffachschwefelammonium**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ . Man mengt eine Lsg. von  $\text{NH}_4\text{SH}$  mit S unter gleichzeitigem Einleiten von  $\text{NH}_3$ , sättigt den Ueberschuss von letzterem mit  $\text{H}_2\text{S}$ , behandelt wieder mit S und  $\text{NH}_3$  und neutralisirt nochmals mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Flüss. erstarrt beim Abkühlen krystallinisch oder setzt orangefarbene, schiefe rhombische Säulen ab. An der Luft überziehen sich die Kryst. mit S und geben  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  ab, zurück bleibt eine geringe Menge von Ammoniumthiosulfat. In  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von S lösl.; auch die Lsg. in Alk. setzt S ab (Fritzsche l. c.; Sabatier l. c.). Lösungswärme  $-8400$  cal., Reaktionswärme bei der Einwirkung von J und HCl  $+12040$  cal. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen  $+79460$  cal., aus  $2\text{NH}_3(\text{Gas}) + \text{H}_2\text{S}(\text{Gas}) + \text{S}_4(\text{fest}) = +40200$  cal. (Sabatier l. c.).

**Ammoniumheptasulfid**, Siebenfachschwefelammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ , nach Sabatier  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ , durch freiwillige Zersetzung des vorigen entstehend. Aus der (durch Erwärmen bereiteten) Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  in der Mutterlauge schießt unter der Glocke dieses Sulfid in rubinrothen Kryst. an (zuletzt gemengt mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_5$ ), während  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entweicht. Die Kryst. halten sich an der Luft besser als die von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  und geben beim Erhitzen eine niedere Schwefelungsstufe von  $\text{NH}_4$  ab (vielleicht  $\text{NH}_4\text{SH}$ ), während S zurückbleibt. Auch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  wirken weniger schnell ein (Fritzsche, J. pr. 24. 460; Berz. J. 22. 99; Sabatier l. c.). Lösungswärme  $-8600$  cal. Reaktionswärme bei der Einwirkung von J und  $\text{HCl} +12000$  cal. Bei der Bildung aus den Elementen werden  $79660$  cal. frei, aus  $(\text{NH}_3)_2$  (Gas) +  $\text{H}_2\text{S}$  (Gas) +  $\text{S}_7$  (fest)  $40600$  cal.

Die bei den letztbehandelten Sulfiden gefundenen Werthe für die Lösungswärme, Bildungswärme etc. zeigen auffallende Uebereinstimmung; man kann darnach annehmen, dass in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$  (oder  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_8$ ) 1 resp. 3 (oder 4) S-Atome nicht chemisch, sondern nur molekular gebunden sind (Sabatier l. c.).

Ein Gemenge von  $\text{NH}_4\text{SH}$  mit Ammoniumpolysulfiden ist die sogen. flüchtige Schwefelleber, Spiritus sulfuratus Beguini, Liquor fumans Boylii, die man durch Dest. von 1 Thl. S mit 2 Thln. Salmiak (oder Ammoniumphosphat und -sulfat) und 2 bis 3 Thln. Kalk erhält (Gay-Lussac, A. ch. 40. 302; P. A. 15. 538; Vauquelin, A. ch. 6. 42). Das Destillat ist von dunkelgelber Farbe, raucht an der Luft und löst noch mehr S.  $\text{NH}_3$ -Flüss. löst S beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $90$  bis  $100^\circ$  zu einer braunrothen Flüss., aus der Alk. Ammoniumthiosulfat abscheidet; Polysulfide bleiben in Lsg. (Flückiger, Ch. C. 1863. 515). Nach Senderens (C. r. 104. 58; Ch. C. 1887. 138) entsteht jene Flüss. schon bei gewöhnlicher T.

**Ammoniumsulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird aus der beim Neutralisiren von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{NH}_3$  erhaltenen Lsg. durch Abkühlen in ausgebildeten Kryst. oder mit Alk. als krystallin. Niederschlag dargestellt (Marignac). Muspratt leitet  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zugleich in absoluten Alk. Zur technischen Darstellung (das Salz ist als Düngemittel empfohlen worden) liefert das Gaswasser alles erforderliche Material (S, der zu  $\text{SO}_2$  verbrannt wird, und  $\text{NH}_3$ ) (Lachomette, Ch. C. 1889. [1] 485). Monokline Kryst. von tafelförmigem Habitus. Nicht zerfliesslich, oxydirt sich an der Luft langsam zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Marignac, A. Min. [5] 12. 25; J. 1857. 117). Geschmack stechend und schweflig, zugleich kaustisch (Fourcroy und Vauquelin, Cr. A. 1800. [2] 415; Muspratt). Reaktion stark alkalisch. In 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $12^\circ$  lösl. Beim Erhitzen entweicht  $\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{NH}_3$ , der Rest sublimirt als saures Salz (Fourcroy und Vauquelin, Muspratt). Mit  $\text{HNO}_3$  entwickelt es  $\text{NO}$  und  $\text{SO}_2$ .

Neutralisationswärme von  $\text{SO}_2$  (gel.) +  $2(\text{NH}_3)\text{OH}$  (gel.) =  $+25400$  cal. Lösungswärme von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  =  $-5360$  cal. (bei  $+8^\circ$ ), des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes  $-1540$  cal. Daraus berechnet die Hydratationswärme:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (fest) +  $\text{H}_2\text{O}$  (flüss.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  (fest) +  $3820$  cal. Bildungswärme:  $\text{S} + \text{O}_3 + 4\text{H}_2 + \text{N}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (fest) +  $215440$  cal.,  $\text{SO}_2$  (Gas) +  $2\text{NH}_3$  (Gas) +  $\text{H}_2\text{O}$  (Gas) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (fest) +  $64800$  cal.



(de Forcrand l. c.). Hartog (C. r. 104. 1793; Ch. C. 1887. 838) fand die Lösungswärme  $-4340$  cal. bei  $13^{\circ}$ ; Berthelot früher (A. ch. [5] 4. 189) die Neutralisationswärme von  $2\text{NH}_3$  (gelöst) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst)  $+29000$  cal.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhielt de Forcrand (A. ch. [6] 11. 277; C. r. 100. 244; Ch. C. 1885. 162); es gibt im H-Strom bei  $130$  bis  $140^{\circ}$   $\text{H}_2\text{O}$  ab.

Doppelsalze mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sind von Hartog (Am. Journ. of Pharm. 20. 3; Repert. Pharm. 1. 174; Ch. C. 1890. [2] 200) dargestellt worden. Eines, von der Zusammensetzung  $1,14(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $0,086\text{K}_2\text{SO}_4$  kryst. in hexagonalen Prismen.

$10\text{K}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$  bildet nadelförmige Kryst., die sich schon bei gewöhnlicher T. zersetzen.

$2\text{Na}_2\text{SO}_4, 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird beim Zusammenmischen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgn. erhalten, wobei  $19620$  cal. frei werden; es entsteht auch leicht beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die ges. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $15680$  cal.

$(\text{NH}_4)\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  beschreibt Marignac; Blätter des monoklinen Systems (A. Min. [5] 2. 29; J. 1857. 118). Ein Salz derselben Zusammensetzung erhielt Schwicker (B. 22. 1728) durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine konz. Lsg. von  $\text{NaHSO}_4$ . Löslichkeit bei  $15^{\circ}$   $48,5$ ; bei  $12^{\circ}$   $42,3$ ; die Lsg. reagirt sauer. Gibt erst nach längerer Zeit  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  ab.

**Basisches Ammoniumsulfat**  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , von Muspratt (Phil. Mag. [3] 30. 414; J. 1847/48) angegeben, vermochten Marignac und Röhrig (J. pr. [2] 37. 227) nicht zu erhalten.

**Ammoniumpyrosulfat**, saures Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Die Lsg. des neutralen Salzes, mit  $\text{SO}_2$  ges., scheidet nach dem Verdunsten im Vakuum neben Vitriolöl Kryst. des Pyrosulfats ab (Marignac). Muspratt leitet feuchtes  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  zugleich in Ae., aus dem dann das Salz in Körnern niederfällt. Fock und Klüss (B. 23. 3149) leiten in konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss. unter Abkühlen  $\text{SO}_2$ , bis die Lsg. sich gelb färbt, und lassen im Vakuum verdunsten. Prismen des rhombischen Systems (das entsprechende K-Salz kryst. monoklin). Sehr zerfließlich; verliert an der Luft die Hälfte des  $\text{SO}_2$  und oxydirt sich grossentheils zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Muspratt). In konz., wässriger Lsg. der Luft und zerstreutem Licht ausgesetzt, zersetzt es sich in S.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Rochleder, A. W. 22. 289; J. 1856. 291). Auch in Alk. sehr lösl. Beim Erhitzen zerfällt es in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und (?) sulfaminsaures  $\text{NH}_4$ . Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 543). Lösungswärme  $-6280$  cal. Bildungswärme:  $\text{S}_2 + \text{O}_5 + 4\text{H}_2 + \text{N}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$  (fest)  $+300000$  cal.,  $2\text{SO}_2$  (Gas)  $+ 2\text{NH}_3$  (Gas)  $+ \text{H}_2\text{O}$  (Gas)  $= +80000$  cal. Bei der Umwandlung in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durch Aufnahme von  $\text{NH}_3$  werden  $10370$  cal. frei (de Forcrand l. c.).

$\text{Na}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Mischung einer Natriumsulfatlsg. mit einem  $\text{NH}_4$ -Salz, gibt bei  $110^{\circ}$   $\text{SO}_2$  ab (Tauber, Ch. C. 1888. 1194; B. 21. 763c).

## Ammoniumsulfat.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; MG. 131,84; 100 Thle. enthalten 27,32  $\text{NH}_4$ , 24,26 S, 48,42 O.

Kommt als Mascagnin in der Natur an Vulkanen und Borsäurefumarolen vor.

**Bildung und Darstellung.** Durch Neutralisiren von  $\text{NH}_3$  oder Ammoniumkarbonat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ausgangsmaterial für die technische Darstellung ist das bei verschiedenen Prozessen (Gas-, Blutlaugensalzfabrikation) gewonnene Theerwasser, aus dem es auf analoge Weise wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten wird.  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{FeSO}_4$ , auch Alaun oder Aluminiumsulfat setzen sich mit den im Gaswasser enthaltenen  $\text{NH}_4$ -Salzen unter Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  um (siehe Wagner, Chem. Techn. 1886. 337; Hennebutte und Mesnard, Ch. C. 1880. 336). Mond (B. 17. 390c) lässt auf  $\text{NH}_4\text{Cl}$  so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einwirken, dass  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  entsteht, und führt dieses durch  $\text{NH}_3$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  über.

**Eigenschaften.** Wasserhelle Kryst. des rhombischen Systems, isomorph mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Mitscherlich, P. A. 18. 168). Geschmack scharf und bitter. SG. nach: Bergemann 1,750, Buignet 1,75, H. Kopp 1,76 bis 1,78, Playfair und Joule 1,761, Schröder 1,771, Schiff 1,7688, Clarke (B. 12. 1398) 1,765 bei 20,5°.

Löslichkeit nach Alluard (C. r. 59. 500; J. 1864. 94) bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92,20	94,85	97,50

Einzelne Angaben: In 1,37 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 0° (Mulder, J. 1866. 67), in 1,34 Thln. von 16 bis 17° (v. Hauer, A. W. 53. [2] 221; J. 1866. 58) lösl. SG. der bei 15° ges. Lsg. 1,248 (Michel und Kraft, A. ch. [3] 41. 471; J. 1854. 296); über SG. der Lsgn. bei verschiedenem Procentgehalt siehe Schiff (A. 108. 338; 110. 74). Ueber das Verhalten und die Eigenschaften der Lsgn. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 108, 110), mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  siehe Rüdorff (B. 6. 482, 643), mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gmelin-Kraut (II. 1. 97). In absolutem Alk. unlösl., in 500 Thln. Alk. von SG. 0,872, in 217,4 Thln. von 66,8 Gew.-% (0,88 SG.) bei 24,3° lösl. (Anthon, J. pr. 14. 125; Pohl, J. pr. 56. 219). In ges.  $\text{NH}_3$ -Flüss. sehr lösl. (Giraud, Bl. 43. 552; Ch. C. 1885. 530). Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,325$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) 42,9 (Doumer, C. r. 110. 41). Gefrierpunktserniedrigung durch 1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,28°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 37,0 (Raoult, C. r. 98. 510). 75 Thle. des Salzes, mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gemischt, erniedrigen die T. von 13,2 auf 6,8° (Rüdorff, B. 2. 68).

Spez. Wärme der Lsgn., in denen auf 1 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthalten sind:

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$	
	0,8789	0,9330	0,9633	} zwischen 19 und 56°
Mol.-Wärme	907	1802	3595	

(Marignac, Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 290).



Neutralisationswärme von  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst) = +28150 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 313). Lösungswärme -2370 cal. (J. Thomsen l. c.; III. 189). Die Verdünnungswärme erreicht Werthe bis -750 cal. (l. c. III. 88).

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei  $140^\circ$  und zersetzt sich von  $280^\circ$  an (wobei das Glas angegriffen wird) (Marchand, P. A. 42. 556). Dabei entwickelt sich zuerst  $\text{NH}_3$ , dann  $\text{H}_2\text{O}$  und N, zuletzt sublimirt  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und wenig  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . In einer glühenden Röhre zerfällt es in  $\text{H}_2\text{O}$ , N und S (Davy). Beim Eindampfen mit HCl zerfällt es in Salmiak und saures Sulfat. Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 545).

**Kaliumammoniumsulfat** findet sich im Peruguano als Taylorit, wahrscheinlich von wechselnder Zusammensetzung (siehe Zöller, Ch. C. 1874. 553).

$\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{H}_3(\text{SO}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  findet sich im Guano als Guanovulit (Wibel, B. 7. 394).

Das aus den Lsgn. der Komponenten erhaltene Doppelsalz stellt glänzende, luftbeständige Schuppen vom SG. 2,28 dar, die beim Glühen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hinterlassen (Link, Cr. A. 1796. [1] 29; Schiff, A. 107. 83; J. 1858. 9).

**Natriumammoniumsulfat**  $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Mischung der Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Glaubersalz scheidet sich beim Verdunsten in der Kälte dieses Salz ab. Werden die genannten Salze gepulvert vermengt, so erfolgt unter Abscheidung von  $\text{H}_2\text{O}$  und T.-Erniedrigung Umsetzung in NaCl und dieses Doppelsalz. Auch beim Verreiben von NaCl mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und etwas  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich das Doppelsalz, wobei das Gemenge trocken wird (Schiff, A. 114. 68; J. 1866. 21). Rhombische Säulen von salzig-bitterem Geschmack (Mitscherlich, P. A. 58. 469). SG. 1,63. Luftbeständig, verliert aber neben Vitriolöl alles Krystallwasser (Schiff). Beim Erhitzen entwickelt es  $\text{NH}_3$  und saures Ammoniumsulfat, der Rückstand besteht aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Link, Cr. A. 1798. [1] 30; Seguin, A. ch. 91. 219; Riffault, A. ch. 20. 432; Schw. 36. 423). Löslichkeit bei  $15^\circ$  46,6 (Schiff).

**Lithiumammoniumsulfat**  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , aus den Lsgn. beider Sulfate in anscheinend monoklinen Tafeln kryst. (Arfvedson; Troost).

**Dreiviertelgesättigtes Ammoniumsulfat**  $(\text{NH}_4)_3\text{HSO}_4$ , von Mitscherlich aus der Lsg. des neutralen Salzes durch Zusatz von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Eindampfen und Erkaltenlassen erhalten (Mitscherlich, P. A. 39. 195). Dünne, luftbeständige Blättchen des monoklinen Systems (Marignac, A. Min. [5] 12. 38; J. 1857. 134).

**Halbgesättigtes Ammoniumsulfat**, saures Ammoniumsulfat  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , kryst. aus der heissges. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in zerfliesslichen, rhombischen Prismen (Marignac). Link (Cr. A. 1796. [1] 25) beschreibt es als dünne Schuppen von saurem und bitterem Geschmack, die in 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind. Nach Schiff (A. 107. 83) körnige Krystallmasse vom SG. 1,787. Schweitzer (Am. Chemist. 7. 42; Ch. N. 36. 95; Ch. C. 1877. 641) erhielt es durch Erhitzen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bis zum Aufhören der  $\text{NH}_3$ -Entwicklung. Beim stärkeren Erhitzen bilden sich  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$  und  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Die Lösungswärme ist für das Mischungsverhältniss  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = -810 \text{ cal.}$ , nimmt dann dem absoluten Werthe nach ab und ist für das Verhältniss  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O} = -2,4 \text{ cal.}$ , bei weiterer Vermehrung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge wird sie positiv, für  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + 800\text{H}_2\text{O}$  ist sie  $+550 \text{ cal.}$  Daraus ergibt sich, dass die Verdünnungswärme positiv sein muss (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 95).

**Ammoniumpyrosulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  entsteht, wenn  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit flüss.  $\text{SO}_3$  übergossen wird. Schmilzt ohne Zersetzung und zerfließt an der Luft; aus der Flüss. scheidet sich  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  in Kryst. aus (Schulze, B. 17. 2707).

**Ammoniumoctosulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{SO}_3$  wurde von Weber wie die K-Verbindung, aber nicht ganz frei von  $\text{SO}_3$ , erhalten (B. 17. 2501).

**Ammoniumpersulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8\text{O}_{28}$ . Bildet sich als Zersetzungsprodukt in einem Element, dessen Kathode aus Blei, dessen Anode aus einer Platinspirale besteht und in welchem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Kathodenflüss. und eine ges. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Anodenflüss. ist. Ammoniumpersulfat scheidet sich in der Anodenflüss. ab, welche man nach Beendigung der Elektrolyse durch Glaswolle filtr. (Berthelot, Elbs, J. pr. [N. F.] 48. 185; Ch. C. 1893. [2] 560). Monoklin (Fock, Z. Kryst. 22. 29; Ch. C. 1893. [2] 745). Löslichkeit 58 bei  $0^\circ$  (Marshall, Soc. 1889. [1] 771; B. 24. 938c). Lösungswärme: 1 Thl. in 125 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $10,5^\circ = -9720 \text{ cal.}$ , 1 Thl. in 75 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $12^\circ = -11800 \text{ cal.}$  Zersetzungswärme:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8\text{O}_{28} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{verd.}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{O} = +38400 \text{ cal.}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8\text{O}_{28} + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + \text{O} = +37100 \text{ cal.}$  (Berthelot, C. r. 114. 875; Ch. C. 1892. [1] 773).

**Ammoniumthiosulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; MG. 147,86; 100 Thle. enthalten 24,36  $\text{NH}_4$ , 43,26 S, 32,38 O. Ueber die Bildung durch Oxydation von Ammoniumsulfiden siehe bei diesen. Die Lsg. von Calciumthiosulfat wird mit Ammoniumkarbonat gefällt und das Filtr. abgedampft. Es kryst. dann sehr zerfliessliche Nadeln oder rhombische Tafeln von  $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 56. 298). Bei der Darstellung von Paranitranilin durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine alkoholische, mit  $\text{NH}_3$  ges. Lsg. von Dinitrobenzol erhält man es als Nebenprodukt in wasserfreien krystallinischen Schuppen (Arppe, A. 96. 113). Fock und Klüss (B. 22. 3099) stellten das Thiosulfat durch Behandlung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  mit  $\text{SO}_2$  und Eindunsten der Lsg. dar. Es kryst. dann in tafelförmigen oder prismatischen Kryst. des monoklinen Systems ebenfalls ohne  $\text{H}_2\text{O}$  (siehe auch Wyruboff, Bl. soc. franç. d. Minér. 13. 152; Ch. C. 1890. [2] 686).  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht auch durch Zusammenwirken von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit Ammoniumpolysulfiden, oder von  $\text{SO}_3$  und  $\text{NH}_3$ ; im ersteren Falle bildet sich daneben auch Ammoniumtrithionat (Spring, B. 7. 1157). Zerfliesslich; beim Erhitzen des Salzes entweichen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , es sublimiren  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Nach Spring kann man es ohne Zersetzung sublimiren.

**K(NH<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** entsteht aus dem Gemisch der Lsgn. beider Komponenten und bildet monokline, tafelförmige Kryst. Durch Einwirkung von Aethylbromid entsteht Kaliumäthylthiosulfat, so dass die Konstitution ist:  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{SNH}_4 \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ . Dasselbe Salz entsteht aus  $\text{KHSO}_3$  und Am-



moniumkarbonat, aus  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beim Kochen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  (Fock und Klüss, B. 23. 536).

**Ammoniumdithionat**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Baryumdithionat wird durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gefällt und das Filtr. eingedampft. Haarförmige Kryst. von kühlendem Geschmack. Bei  $16^\circ$  in 0,79 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. unter bedeutender Wärmeabsorption, in absolutem Alk. unlösl. Beim Erhitzen entweicht zuerst  $\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{SO}_2$ , der Rückstand schmilzt bei stärkerem Erhitzen und zersetzt sich endlich in derselben Weise wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Die Lsg. bleibt beim Kochen unverändert.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet sich beim Eindampfen des Lösungsgemisches beider Salze ab. Rhombische Prismen (Fock und Klüss, B. 24. 3017; Ch. C. 1892. [1] 51).

**Ammoniumtrithionat**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6$  bildet sich neben Ammoniumthiosulfat beim Zusammenwirken von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit Ammoniumpolysulfid, vielleicht durch Zerfall von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  nach der Gleichung:  $2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Nach Muck (B. 4. 446) ist es in der Lsg. enthalten, welche man bei Einwirkung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auf  $\text{MnS}$  erhält.

## Ammonium und Stickstoff.

**Ammoniumhyponitrit**  $\text{NH}_4\text{NO}$  (?) wird durch Zersetzung von Silberhyponitrit mit einer alkoholischen Lsg. von Schwefelammonium und Verdampfen des Filtrats in langen Kryst. erhalten (Jackson, Ch. N. 68. 266; Ch. C. 1894. [1] 137).

## Ammoniumnitrit.

$(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ ; MG. 63,94; 100 Thle. enthalten 28,17  $\text{NH}_4$ , 21,91 N, 49,92 O.

**Bildung.** Durch Oxydation von  $\text{NH}_3$  mit Ozon oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Weith, B. 7. 1481, 1745), bei Berührung von  $\text{NH}_3$  mit ausgeglühtem Platinasbest (Warren, Pharm. J. Trans. 53. 798; Ch. C. 1894. [1] 853). In nachweisbaren Mengen entsteht es auch beim Verbrennen von völlig reinem H in vollkommen reiner Luft (Zöller und Grete, B. 10. 2144). Dagegen bildet es sich nicht, wie noch v. Lössicke (A. Ph. [3] 14. 54; B. 12. 667) zu bemerken glaubte, beim Eindampfen von  $\text{H}_2\text{O}$  in reiner Luft, auch nicht bei Gegenwart von K-, Na-, Ca- oder Mg-Salzen (Neumann, Ch. C. 1890. [1] 665). Berthelot erhielt  $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$  durch direkte Vereinigung von NO, O und  $\text{NH}_3$  (B. 6. 1559). Die weissen Dämpfe, welche P an der Luft ausstösst, bestehen nach Leeds (A. 200. 286; B. 13. 568) nicht aus  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , sondern aus  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; bei Ozonisation der Luft durch P bildet sich ebenfalls kein Nitrit, sondern etwas  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Darstellung.** Blei- oder Baryumnitritlsgn. werden durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., oder  $\text{AgNO}_2$ -Lsg. durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt, die Filtr. freiwilliger Verdunstung überlassen (Berzelius, Berthelot, B. 6. 1559). Leitet man den Dampf der Untersalpetersäure (durch Erhitzen von  $\text{PbNO}_3$

entstehend) in  $\text{NH}_3$ -Flüss. und lässt die Lsg. über Kalk verdunsten, so erhält man ein Gemenge aus  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Millon, A. ch. [3] 19. 255; Berzelius, J. 27. 163). Man leitet  $\text{NH}_3$  mit Luft gemengt, durch eine mit Platinasbest gefüllte Röhre und erh., um die Reaktion einzuleiten, die Röhre an einer Stelle;  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  erscheint dann in dicken Wolken (Warren l. c.).

**Eigenschaften.** Krystallinische, zugleich elastische und zähe Masse, die an der Luft schnell zerfließt. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , in Berührung mit Platinmohr schon bei gewöhnlicher T. (Löw, B. 23. 3018); es detonirt bei  $60^\circ$  oder durch Schlag heftig (Berthelot l. c.). In Lsg. zerfällt es um so rascher, je konzentrierter diese ist, nach:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Gilb. 40. 206; Corenwinder, A. ch. [3] 26. 296; J. 1849. 256); die sehr verd. Lsg. lässt sich aber im Wasserbade ohne Zersetzung konzentrieren (Bohlig, A. 125. 25; siehe auch Gmelin-Kraut, I. 2. 576). Gegen Vitriolöl verhält es sich ähnlich wie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Pelouze, A. ch. [3] 2. 47; A. 39. 312). Ueber andere Zersetzungen siehe Johnson (Ch. N. 48. 245; Ch. C. 1884. 22). Bildungswärme:  $\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = +9100 \text{ cal.}$ , Lösungswärme  $-4750 \text{ cal.}$  (Berthelot, B. 7. 123).

#### Ammoniumnitrat.

##### Nitrum flammans.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; MG. 79,90; 100 Thle. enthalten 22,54  $\text{NH}_4$ , 17,53 N, 59,93 O.

**Darstellung.** Durch Neutralisation von  $\text{NH}_3$ -Flüss. oder Ammoniumkarbonat mit  $\text{HNO}_3$  oder durch doppelte Umsetzung (z. B. von  $\text{KNO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Technische Verfahren sind angegeben von Carez (Patentbl. 10. 593; Ch. C. 1890. [1] 64); Roth (Patentbl. 10. 649; Ch. C. 1890. [1] 96, 816); durch einen, dem gewöhnlichen Ammoniaksodaverfahren analogen Prozess kann man es aus Natriumnitrat und Ammoniumbikarbonat gewinnen;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bleibt in der Mutterlauge von Natriumbikarbonat gelöst.

**Eigenschaften.** Kryst. bei langsamer Abkühlung der Lsg. in gut ausgebildeten rhombischen Säulen, beim raschen Abkühlen der stark konz. Lsg. in langen, elastisch-biegsamen Fäden. Geschmack scharf und bitter. S. 152 (C. r. 82. 932; Ch. C. 1878. 403; B. 9. 730c);  $159^\circ$  (Velej, Soc. 1883. 370; B. 16. 2489); sublimirt unter bestimmten Bedingungen (z. B. in einer mit Filtrirpapier überdeckten Schale) bei ca.  $190^\circ$  (B. A. ch. [5] 10. 362; A. Ph. [3] 12. 173). SG. 1,701 (Schiff), 1,707 (Kopp), 1,723 (Buignet), 1,684 bis 1,791 (Schröder). In 0,502 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$  (Karsten), in 0,54 Thln. von  $10^\circ$  (Harris. C. r. 24. 816; J. 1847. 48. 393), leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. SG. der Lsgn. vom Prozentgehalt:

	10	20	30	40	50	60	ges. Lsg.
bei $15^\circ$	1,0425	1,0860	1,1310	1,1790	1,2300	1,2835	1,305

(Gerlach, Ch. C. 1886. 788).



Bei 25° in 2,29 Thln. Alk. von 66,8 Gew. % (Pohl, A. W. 6. 599; J. 1851. 331), in 1,1 Thl. siedendem Alk. lösl. (Wenzel). Die Lsg. absorbiert fast in gleichem Maasse  $\text{NH}_3$  wie  $\text{H}_2\text{O}$ ; eine Lsg., enthaltend 74,1 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf 53,4 g  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt 63,75 g  $\text{NH}_3$  auf, für jedes Gramm  $\text{NH}_3$  werden dabei 483 Cal. entwickelt. Das SG. der  $\text{NH}_3$ -haltigen Lsg. ist 1,275. Auch das feste Salz absorbiert  $\text{NH}_3$  (s. unten) (Raoult, A. ch. [5] 1. 269, 273). Ueber die Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Gemisch mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  siehe Rüdorff (B. 6. 482); über das Verhalten der Lsgn. mit  $\text{KNO}_3$  siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 110); mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  ebenda (II. 1. 224). Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,235$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 18,8 (Doumer, C. r. 110. 41). Gefrierpunktserniedrigung von 1 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  0,400°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 32,0 (Raoult, C. r. 98. 310). 60 Thle. Salz mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt erniedrigen die T. von 13,6 auf -13,6°; der Gefrierpunkt der wässerigen Lsg. ist -16,7° (Rüdorff, B. 2. 68). Ueber Kältemischungen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit Glaubersalz, Natriumphosphat oder Soda siehe Ditte, C. r. 90. 1282; B. 13. 1353. Die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von der Konzentration der Lsg. ist durch die Formel  $\tau = -0,338 M + 0,0019 M^2 - 0,000005 M^3$  bestimmt ( $M$  = Konzentration). Das Maximum der Gefrierpunktserniedrigung ist -17,5° und wird beim Mischen von 5,82 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erreicht (Tollinger, A. W. 72. [2] 535).

Spez. Wärme 0,429 (Tollinger, A. W. 71. [2]); spez. Wärme einer Lsg. von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 100\text{H}_2\text{O} = 0,962$  (J. Thomsen, P. A. 142. 337), 0,956 (Winkelmann, P. A. 149. 1), 0,9595 (Tollinger, A. W. 72. [2] 535); einer Lsg.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4,39\text{H}_2\text{O} = 0,7710$  (Tollinger l. c.); von Lsgn., enthaltend 2 Aeq.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf

	50	100	200 Aeq. $\text{H}_2\text{O}$
	0,8797	0,9293	0,9610
Mol.-Wärme	932	1821	3614

} zwischen 20 und 52°

(Marignac, Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 390).

Latente Schmelzwärme 2816 cal. bei 0° (berechnet) (Tollinger l. c.).

Neutralisationswärme von  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  (gelöst) +  $2\text{HNO}_3$  (gelöst) = +24640 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 321), +25000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 189); Lösungswärme -6320 cal. (J. Thomsen l. c. III. 97). Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. wird durch die Gleichung:  $W_t = -6740 - 32,6t^2$  wiedergegeben (Tollinger l. c.). Die Verdünnungswärme erreicht ziemlich hohe Werthe, bis 2600 cal. (J. Thomsen l. c.). Bei der Zersetzung  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  werden 46000 cal. frei (Berthelot, C. r. 82. 932; Ch. C. 1876. 403; B. 9. 730).

An der Luft verliert  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $\text{NH}_3$  und nimmt saure Reaktion an (Emmet). Bei 210° (Berthelot), 186° (Veley) beginnt es in  $\text{N}_2\text{O}$  und  $2\text{H}_2\text{O}$  zu zerfallen, nebenbei entstehen  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (Berzelius, Gmelin-Kraut, I. 2. 577); nach Veley in Folge Dissociation auch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  (Soc. 1883. 370; daselbst auch Untersuchungen über den Verlauf der Zersetzung etc.). Mit Platinschwamm gemischt, zerfällt es bei 160° nach der Gleichung:  $5\text{NH}_4\text{NO}_3 = 8\text{N} + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$  (Reiset und Millon, C. r. 16.

1190; J. pr. 29. 365; Berzelius, J. 24. 30). Mit Kohle gemischt explodirt es bei  $170^{\circ}$ , besonders heftig mit Zündmassen (Knallquecksilber) (Lobry de Bruynes, R. 10. 127; Ch. C. 1892. [1] 272). Schmelzendes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oxydirt P (Marchand, J. pr. 13. 442) und die meisten Metalle (Emmet, Am. 18. 255; Gmelin-Kraut, I. 2. 577). Die Lsg. in Vitriolöl, auf  $150^{\circ}$  erh., entwickelt  $\text{N}_2\text{O}$ , wenig N,  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ , zurück bleibt wasserhaltige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Pelouze, A. ch. [3] 2. 47; A. 39. 312). Ueber Zersetzung bei der Elektrolyse siehe Gmelin-Kraut, I. 2. 505; Gladstone und Tribe, B. 11. 720; über andere Zersetzungen Gmelin-Kraut (I. 2. 577); Gatchouse (Ch. N. 35. 118; Ch. C. 1877. 290).

Anwendung.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ist das gewöhnliche Material zur Bereitung von Stickoxydul; es dient auch als Gefriersalz zur Herstellung von Eis.

Saure Ammoniumnitrate sind von Ditte (C. r. 89. 576; Ch. C. 1879. 722; B. 12. 2268) dargestellt worden. Rauchende  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  geben eine Lsg., aus welcher bei  $+5^{\circ}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$  kryst.; S.  $18^{\circ}$ . Nimmt im geschmolzenen Zustande  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf und vereinigt sich damit zu  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ , farblose, ölarartige Flüss., die bei  $+4^{\circ}$  erstarrt. Die gleichen Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen auf das Nitrat. Beim Erwärmen zersetzen sie sich in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Verbindungen von Ammoniumnitrat mit Ammoniak. Divers (Phil. Transact. 163. 159) erhielt bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf trockenes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eine Flüss., deren Zusammensetzung sich mit Druck und T. änderte. Auf gleiche Weise stellte Raoult (C. r. 76. 1261) flüss.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  dar. Troost (C. r. 94. 789) beschreibt  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , das bei  $-22^{\circ}$  erstarrt; SG. 1,05. Nach Kuriloff (J. russ. chem.-phys. Ges. [1] 25. 170; Ch. C. 1893. [2] 467) ist der Dissociationsdruck bei  $0^{\circ}$  im Intervall  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1,33\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,4\text{NH}_3$  konstant. Bei  $28,5^{\circ}$  geht die von Troost erhaltene Verbindung in festes  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$  über, das sich bei  $80^{\circ}$  in  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dissociirt. Ferner existirt  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NH}_3$ , bei  $-55^{\circ}$  schmelzend (siehe auch Raoult, C. r. 94. 1117; Ch. C. 1882. 340).

Ammoniumsalze der Imidosulfosäure. Diammoniumimidosulfonat  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$  kann aus  $\text{NH}_4$ -Salzen durch doppelte Umsetzung mit dem sauren Ba-Salz, dem basischen Pb-Salz oder dem Ag-Salz dargestellt werden. Sied.  $357^{\circ}$ , verflüchtigt sich grösstentheils unzersetzt.

Bildet mit  $\text{NaNO}_3$  ein Doppelsalz: 
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_3 \quad \text{N} \quad (\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Na} \end{array}$$

Triammoniumimidosulfonat  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  aus sehr konz. Lsg. von Dinatriumimidosulfonat ab. An der Luft auf  $130^{\circ}$  erh., gibt es 1 Mol.  $\text{NH}_3$  ab und geht in das vorige Salz über. Identisch mit Rose's Parasulfatammon.

Natriumammoniumimidosulfonat  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$  fällt aus der Lsg. von Dinatriumimidosulfonat nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  (Divers und Haga, Soc. 61. 943; Ch. N. 66. 290; Ch. C. 1893. [1] 195).



## Ammonium und Phosphor.

**Ammoniumhypophosphit**  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$ . Baryumhypophosphit wird durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zerlegt, das Filtr. zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heissem Alk. ausgezogen (Wurtz). Unregelmässig hexagonale Blätter, die bei  $200^\circ$  ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust schmelzen und bei  $240^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und selbstentzündliches  $\text{PH}_3$  abgeben; nach H. Rose (P. A. 12. 85) geht vorher  $\text{NH}_3$  fort. Weniger zerfliesslich als das K-Salz, in absolutem Alk. sehr lösl. (Dulong, Wurtz, A. ch. [3] 7. 193; A. 58. 52).

**Ammoniumphosphit, neutrales**  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  wird aus der mit  $\text{NH}_3$  übersättigten Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  beim Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in vierseitigen Säulen erhalten (Foucrocy und Vauquelin, H. Rose, P. A. 9. 28). Die Kryst. sind sehr zerfliesslich, geben im Vakuum  $\text{NH}_3$  ab und beim Erhitzen auf  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{NH}_3$  ab. Als Rückstand bleibt  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , die in stärkerer Hitze in  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zerfällt (H. Rose).

**Ammoniumphosphit, saures**  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_3$ . Die mit einem Aeq.  $\text{NH}_3$  ges. Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  scheidet beim vorsichtigen Eindampfen Kryst. dieses Salzes ab.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wandelt sich bei  $100^\circ$  unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$  um. Kryst. monoklin (Dufet, Bull. soc. franç. de Min. 14. 206; Ch. C. 1892. [1] 269). Leicht zerfliesslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. S.  $123^\circ$ , entwickelt von  $145^\circ$  an  $\text{NH}_3$ ; es bleibt ein Rückstand von  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  bei  $80$  bis  $100^\circ$  wird das neutrale Salz zurückgebildet (Amat, C. r. 105. 809; A. ch. [6] 24. 306; Ch. C. 1887. 1483).

**Ammoniumthiophosphite.** Aus der Lsg. von  $\text{P}_2\text{S}_3$  in  $\text{NH}_3$ -Flüss. erhielt Lemoine (C. r. 93. 489; Ch. C. 1881. 675) die folgenden Salze:

$\text{P}_2\text{O}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{S} = \text{P}_2\text{OS}_2, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{S}$ , bei  $100^\circ$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom getrocknet, hat es die Zusammensetzung:  $\text{P}_2\text{O}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ .  $\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{OS}_2, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$ . In der Mutterlauge des erstgenannten Salzes findet sich:

$\text{P}_2\text{O}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{OS}_2, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Im chemischen Verhalten stimmen diese Salze mit den entsprechenden K- und Na-Salzen überein.

Aus der Lsg. von  $\text{P}_2\text{S}_3$  im Ueberschuss von  $\text{NH}_3$ -Flüss. kryst. bei  $0^\circ$  neutrales Ammoniumphosphit; aus der Mutterlauge scheiden sich nach einander ab:  $\text{P}_2\text{O}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{OS}_2, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_4, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, 5\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{O}_2\text{S}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ . Beide Salze werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Lemoine, C. r. 98. 45).

**Ammoniumsubphosphate.** Tetrammoniumsubphosphat  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Verd. Subphosphorsäure gibt mit  $\text{NH}_3$  eine Lsg., aus der schnell verwitternde, anscheinend quadratische Kryst. anschliessen, die in der 30fachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind und alkalisch reagiren. Die Lsg. verliert beim Verdunsten oder Eindampfen  $\text{NH}_3$ . Schmilzt unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ , wobei selbstentzündlicher H entweicht.

**Diammoniumsubphosphat**  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  entsteht, wenn man die

Lsg. des vorigen so lange kocht, bis kein  $\text{NH}_3$  mehr entweicht; auch durch Zersetzung des entsprechenden Ba-Salzes mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Nadeln, die in 214 Thln. kaltem und in 4 Thln. kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind.

**Monoammoniumsubphosphat**  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ . Kryst. aus der Lsg. des vorigen mit der erforderlichen Säuremenge beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Körnchen. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. (Salzer, A. 194. 32; 211. 30).

**Ammoniumorthophosphate. Neutrales Salz**  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die konz. Lsg. des einfachsauren Salzes erstarrt, wenn man sie mit  $\text{NH}_3$  übergiesst, zu einem Krystallbrei des neutralen Salzes, der in warmer  $\text{NH}_3$ -Flüss. lösl. und daraus in Säulen kryst. Beim Kochen verliert die Lsg. zwei Drittel des darin enthaltenen  $\text{NH}_3$  (Kraut, Ch. C. 1855. 894).  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  erhielt Sestini (G. 9. 298; Ch. C. 1879. 787) beim Verdunsten der Lsg. über Aetzkalk in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre.

$(\text{NH}_4)_2\text{Na}(\text{PO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Umkrystallisiren des Phosphorsalzes  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus heisser konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss. Körnige Kryst., die beim Glühen ein Gemenge von  $\text{NaPO}_3$  und  $\text{HPO}_3$  zurücklassen (Uelsmann, A. Ph. [2] 99. 138; J. 1859. 75).

$(\text{NH}_4)_2\text{NaPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (einmal mit  $5\text{H}_2\text{O}$  beobachtet). Aus der kalt ges. Lsg. des Phosphorsalzes durch starke  $\text{NH}_3$ -Flüss. in perlgänzenden Blättchen gefällt; aus der Mischung von 1 Vol. Phosphorsalzlsg. und 2 bis 2,5 Vol.  $\text{NH}_3$ -Flüss. kryst. es neben Kalk in perlgänzenden Säulen. Sowohl die Kryst., wie die Lsg. geben in Berührung mit Luft  $\text{NH}_3$  ab und es bildet sich Phosphorsalz (Uelsmann l. c.).

**Einfachsaures Orthophosphat**  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  kommt im Guano vor (Herapath, Soc. 2. 70; J. 1849. 775). Gewöhnliches Neutralisationsprodukt von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  oder Ammoniumkarbonat, schießt aus der Lsg. in wasserhellen Säulen des monoklinen Systems an (Mitscherlich, A. ch. 19. 385; Brooke, Ann. Phil. 22. 285; Rammelsberg, B. 3. 278). SG. 1,619 (Schiff, A. 112. 88; J. 1859. 16), 1,678 (Buignet, J. 1361. 15). Geschmack kühlend und stechend. Die Kryst. verwittern an der Luft etwas, in Folge Verlustes von  $\text{NH}_3$ . Schmilzt beim Erhitzen und wandelt sich in  $\text{HPO}_3$  um, wobei fast alles  $\text{NH}_3$  entweicht. In 4 Thln. kaltem und weniger heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,326$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 43,1 (Doumer, C. r. 110. 41). Die Lsg. reagirt alkalisch, sie verliert beim Kochen die Hälfte des  $\text{NH}_3$ .

**Natriumammoniumorthophosphat**, Phosphorsalz, Sal microcosmicum  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Findet sich als Stercorit im Guano (Herapath, Soc. 2. 70; Dana's Syst. 5. Aufl. 551), scheidet sich aus Harn, der in Gährung übergegangen, beim Abdampfen ab. Darstellung. Man löst 6 bis 7 Thle.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 1 Thl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und kühlt ab (Berzelius):  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$ . Die ausgeschiedenen Kryst. sind  $\text{NaCl}$ -haltig, können aber durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  nach dem gleichen Verfahren. Wasserhelle Säulen des monoklinen Systems (Mitscherlich, A. ch. 19. 399). SG. 1,554 (Schiff), des Stercorits 1,616 (Herapath). Geschmack salzig, etwas ammoniakalisch. Verwittert an der Luft oberflächlich unter Verlust von etwas  $\text{NH}_3$ , schmilzt beim Erwärmen sehr leicht und geht zunächst



in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  über. Bei stärkerem Erhitzen bleibt eine Schmelze von Natriumhexametaphosphat. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. verliert beim Erhitzen  $\text{NH}_3$ . Optische Refraktion einer verd. Lsg.:  $\mu = 0,303$ , Molekularrefraktion ( $\mu \cdot M$ ) = 45 (Doumer, C. r. 110. 41).

$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  von Uelsmann aus der Mutterlauge des vorigen in langen Säulen erhalten, die an der Luft ohne  $\text{NH}_3$ -Verlust verwittern.

**Lithiumammoniumphosphat** wird nach Berzelius (Lehrb. 3. Aufl. 4. 213) beim Abdampfen einer Li-Salzlsg. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in Körnern abgeschieden.

**Zweifachsaures Orthophosphat**  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ . Kryst. aus der mit  $\text{NH}_3$  unvollständig neutralisirten Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in quadratischen Kryst. Isomorph mit dem entsprechenden K-Salz. In  $\text{H}_2\text{O}$  weniger lösl. als  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , SG. 1,758 (Schiff, Mitscherlich). Neutralisationswärme:

$\text{H}_3\text{PO}_4$ (gel.)	+	$\frac{1}{2}$ $\text{NH}_3$ (gel.)	=	+ 6710 cal. bei 17°
"	+	1	"	= +13460 "
"	+	$1\frac{1}{2}$	"	= +20320 "
"	+	2	"	= +23140 "
"	+	3	"	= +23330 "
"	+	6	"	= +23700 "

Für die Lsgn. mit 2 bis 6 Mol.  $\text{NH}_3$  wurden zunächst höhere Werthe für die Neutralisationswärme gefunden (bis 33100 cal.). Allem Anschein nach bildet sich das neutrale Salz  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , das sich unter Wärmeentwicklung [= (33100—23700) cal.] wieder zersetzt. Reaktionswärme:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (gel.)	+	$\frac{1}{2}$ $\text{NH}_3$ (gel.)	bei 22°	=	+ 520 cal.
"	+	1	" 20°	=	+ 720 "
"	+	1	" 12°	=	+ 810 "
"	+	2	"	=	+ 880 "
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (gel.)	+	1	" 13°	=	+10300 "
"	+	2	"	=	+11200 "

(Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1871. 29).

**Ammoniumthioorthophosphate.**  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3\text{S}$  wird in analoger Weise wie das Na-Salz erhalten und stellt eine ölige Flüss. dar.

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{P}_2\text{S}_5$  in  $\text{NH}_4$ -Flüss. nach Zusatz von Alk. in farblosen Nadeln, die an der Luft unter S-Abscheidung verwittern.

**Ammoniumpyrophosphate.** Neutrales Salz  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  scheidet sich aus der mit  $\text{NH}_3$  übersättigten Lsg. von  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  nach dem Vermischen mit Alk. allmählich in Kryst. ab. Blättchen von alkalischer Reaktion, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Geht beim Kochen der Lsg. für sich in das saure Salz, mit  $\text{NH}_3$  in Orthophosphat über (Schwarzenberg).

**Saures Salz**  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird aus der Lsg. des vorigen in Essigsäure beim Vermischen mit Alk. als Syrup gefällt, welcher perlgänzende Blättchen abscheidet. Leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. reagirt sauer und enthält auch nach dem Kochen kein Orthophosphat (Schwarzenberg, A. 65. 141; J. 1847, 48. 346).

**Kaliumammoniumpyrophosphat**  $K_2NH_4P_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kryst. beim Verdunsten der Lsg. von  $K_2H_2P_2O_7$  mit  $NH_3$  in zerfliesslichen, alkalisch reagirenden Nadeln, deren Lsg. beim Kochen  $NH_3$  verliert (Schwarzenberg, A. 65. 137; J. 1847/48. 345).

**Natriumammoniumpyrophosphat**  $(NH_4)_2Na_2P_2O_7 + 5H_2O$  wird auf analoge Weise erhalten und kryst. in lösl. monoklinen Prismen (A. 65. 142; J. 1847/48. 347).

**Ammoniummetaphosphate. Ammoniumdimetaphosphat**  $(NH_4)_2P_2O_6$ . Kupferdimetaphosphat wird durch  $NH_3$ -haltiges  $(NH_4)_2S$  zersetzt, aus der filtrirten konz. Lsg. kryst. nach Zusatz von Alk. monokline Säulen, die in 1,15 Thln.  $H_2O$  (kaltem und heissem) lösl. Beim Erhitzen auf 200 bis 250° entsteht eine sauer reagirende Masse, nach Fleitmann (P. A. 78. 233, 338; A. 72. 236; J. 1849. 237) Monometaphosphat  $NH_4PO_3$ . Diese Masse ist in kaltem  $H_2O$  schwer, in heissem lösl. Die Lsg. in kaltem  $H_2O$  enthält nach Tammann (J. pr. [2] 45. 417) sehr wahrscheinlich

**Ammoniumdekametaphosphat**  $(NH_4)_{10}(PO_3)_{10}$ . Bei Einwirkung der verschiedensten Metallsalze (von Sr, Mn, Pb, Ag) werden durch partielle Substitution der  $NH_4$ -Radikale zahlreiche  $NH_4$ -haltige Metallmetaphosphate erhalten. Bei Einwirkung von KOH und KCl entsteht in der Lsg. des Ammoniumdekametaphosphats

**Kaliumammoniumdekametaphosphat**  $K_2NH_4(PO_3)_{10}$  in schwer lösl. säulenförmigen Kryst. (Mit NaOH und NaCl, sowie LiCl wurden nur gummiartige Massen erhalten.)

Das oben genannte, in kaltem  $H_2O$  schwer lösl. Metaphosphat erleidet beim Lösen in heissem  $H_2O$  eine Veränderung; beim Abkühlen der Lsg. entsteht kein Niederschlag; nach Zusatz von Alk. dagegen setzt sich eine gummiartige Masse ab, **Ammoniumpentametaphosphat**  $(NH_4)_5(PO_3)_5$ , welches mit KBr  $NH_4K_4(PO_3)_5$  in hexagonalen Tafeln liefert.

$NH_4Na_4(PO_3)_5$  und  $NH_4Li_4(PO_3)_5$  auf analoge Weise.

Das elektrische Leitungsvermögen der Lsgn. dieser Salze zeigt an, dass in ihnen nur die  $NH_4$ -Gruppe Ion ist, die Alkalimetallatome dagegen fester an den Säurerest gebunden sind.

Das sogen. **Ammonium-β-metaphosphat**, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, erhielt Tammann durch Neutralisation von zerflossenem  $P_2O_5$  mit  $(NH_4)_2CO_3$ ; es geht allmählich in das Orthophosphat über.

**Kaliumammoniummetaphosphate.** Aus den Lsgn. der Komponenten erhalten:  $(NH_4)_5K_5(PO_3)_7$  und  $NH_4K_5(PO_3)_4 + H_2O$ , das sein Krystallwasser bei 150° verliert (Fleitmann, P. A. 78. 344; J. 1849. 239).

**Natriumammoniumdimetaphosphat**  $NH_4Na(PO_3)_2 + H_2O$ . Wie die vorigen Salze dargestellt. Das Krystallwasser verflüchtigt sich bei 110° (Fleitmann, P. A. 78. 340; J. 1849. 239). Ueber ein angebliches Natriumammoniumhexametaphosphat siehe Fleitmann (P. A. 78. 361). Ueber Ammoniumtrimetaphosphat siehe Lindbom (B. 8. 122).

Die von Stokes (Am. 15. 198; Ch. C. 1893. [1] 815) dargestellte **Amidophosphorsäure**  $PO(OH)_2NH_2$  bildet ein saures



$\text{NH}_4$ -Salz  $\text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_4)\text{NH}_2$  und ein Kaliumammoniumamidophosphat  $\text{PO}(\text{OK})(\text{ONH}_4)\text{NH}_2$ .

Die Ammoniumsalze der Phosphorstickstoffsäuren (**Pyrophosphortriaminsäure**  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_3(\text{OH})$ , **Pyrophosphornitrilsäure**  $\text{P}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OH})$  etc.) entstehen durch Neutralisation der betreffenden Säure mit  $\text{NH}_3$ .

## Ammonium und Arsen.

**Ammoniumarsenite.** Uebergiesst man arsenige Säure mit konz. Ammoniakflüssigkeit, so bilden sich kleine Kryst. eines Pyrosulfarsenits  $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_5$ , die an der Luft schnell alles  $\text{NH}_3$  verlieren (Stein, A. 74. 218; Pasteur, A. 68. 308). Wird  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei 70 bis 80° in  $\text{NH}_3$ -Flüss. gelöst, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln von normalem Arsenit  $\text{NH}_4\text{AsO}_2$  ab (Luynes, J. pr. 72. 180).

**Ammoniumarseniate.** Fügt man zu einer Lsg. von Arsensäure so lange konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss., bis ein Niederschlag sich abzuschneiden beginnt, so kryst. allmählich

**Einfachsaures Ammoniumarseniat**  $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$  in quadratischen Prismen (Mitscherlich, Salkowsky). Durch Einwirkung eines Aequivalentes Arsensäure entsteht aus diesem

**Zweifachsaures Salz**  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ ; in Berührung mit der Luft verwandelt sich das einfachsaure Salz unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe in das zweifachsaure. Aus den Lsgn. beider wird durch einen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$

**Neutrales Salz**  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$  in Kryst. ausgeschieden (Mitscherlich).

**$\text{NaNH}_4\text{HASO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus der mit  $\text{NH}_3$  versetzten Lsg. von  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ , auch aus einem Gemisch der Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$ . Durch  $\text{NH}_3$  wird es in

**$\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{AsO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$**  übergeführt (Mitscherlich, Uelsmann, A. Ph. [4] 99. 138).

**Ammoniumsulfarsenite.** **Pyrosulfarsenit**  $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{S}_5$  wird aus der Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_5$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  durch Alk. krystallinisch abgeschieden. Nilson (J. pr. [2] 14. 41) erhielt auf gleiche Weise

**Sulfarsenit**  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  als rothen Niederschlag.  $(\text{NH}_4)\text{HS}$  gibt mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  weisse, federartige Kryst. von  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  (siehe Wurtz, Dictionnaire d. chim. I. 406).

**Hyposulfarsenit**  $(\text{NH}_4)_2\text{As}_2\text{S}_3$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Wurtz l. c.).

**Ammoniumsulfarseniate.** Beim Auflösen von  $\text{As}_2\text{S}_5$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entsteht  $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{S}_7$ , das aber nicht rein abgeschieden werden kann. Aus der Lsg. fällt Alk.  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$  in farblosen, prismatischen Kryst., während Ammoniummetasulfarsenit  $\text{NH}_4\text{AsS}_3$  in Lsg. bleibt. Nilson fand die gelbe Masse, welche beim Verdampfen der Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_5$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  im Vakuum zurückbleibt, zusammengesetzt:  $5(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3$  (J. pr. [2] 14. 160).  $\text{As}_2\text{S}_5$  löst sich in Ammoniakflüssigkeit unter Abscheidung von S und zu einer gelben Flüss., welche Sulfarseniat und Sulfoxyarseniat  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$  enthält (Le Roy Mac Cay, Ch. Z. 15. 476; Ch. C. 1891. [1] 860).

$\text{NH}_4\text{J} + 2\text{As}_2\text{O}_3$ , sechsseitige Säulen, auch in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  nur schwierig lösl., bei  $180^\circ$  noch unzersetzt.

$\text{NH}_4\text{Br} + 2\text{As}_2\text{O}_3$ , bei  $200^\circ$  beständig.

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{As}_2\text{O}_3$ , harte, spröde Krystallkrusten. Darstellung wie bei den entsprechenden K-Verbindungen (Rüdorff, B. 19. 2677).

$\text{AsOCl}_2, 2\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht aus  $\text{AsOCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; weisse Nadeln (Wurtz, Dictionnaire d. chim. I. 397).

## Ammonium und Antimon.

**Ammoniumantimoniate.** Ammoniumantimoniat  $\text{NH}_4\text{SbO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich als weisses Pulver aus der Lsg. von  $\text{HSbO}_3$  in  $\text{NH}_3$ -Flüss. ab, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt leicht  $\text{NH}_3$  ab.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt aus der Lsg. von Kaliumantimoniat ein saures Salz in weissen Flocken, das ebenfalls in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. ist (v. Fehling, Handwörterb. d. Chem. I. 682).

**Ammoniummetantimoniat**  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Wird in Lsg. durch Neutralisation von  $\text{H}_3\text{SbO}_7$  und  $\text{NH}_3$  gebildet, Alk. fällt daraus das saure Salz  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ , das leicht in  $\text{NH}_4\text{SbO}_3$  übergeht (v. Fehling l. c. I. 685).

**Ammoniumsulfantimoniate** konnten in krystallisirtem Zustande nicht erhalten werden.

**Ammoniumdoppelsalze von  $\text{SbCl}_3$ .** Aus den gemeinschaftlichen Lsgn. der Komponenten kryst:

$\text{SbCl}_3, 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Jacquelin).

$\text{SbCl}_3, 3\text{NH}_4\text{Cl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , rechtwinkelige Prismen (Poggiale).

$\text{SbCl}_3, 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , Würfel.

$\text{SbCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3, 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , gelbe, zerfliessliche Nadeln oder hexagonale Lamellen (Déherain, C. r. 52. 734). Alle bis auf das letzte farblos, an feuchter Luft gelb, werden durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SbCl}_5$ :**  $\text{SbCl}_5, 3\text{NH}_3$  vereinigt sich mit  $\text{HCl}$  zu  $\text{SbCl}_5, 3\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{SbCl}_5, 4\text{NH}_4\text{Cl}$ , letzteres kryst. in gelben Octaëdern (Déherain, C. r. 52. 734).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SbJ}_3$ :**  $\text{SbJ}_3, \text{NH}_4\text{J} + \text{SbJ}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , scharlachrothe Prismen, aus der Mutterlauge derselben:

$2(\text{SbJ}_3, \text{NH}_4\text{J}), \text{NH}_4\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$ , dunkelschwarzbraune Blättchen, und

$\text{SbJ}_3, \text{NH}_4\text{J} + 3\text{NH}_4\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$ , fast schwarze,  $\text{H}_2\text{O}$ -freie, karminrothe Prismen.

$3\text{NH}_4\text{J}, 4\text{SbJ}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , rothe Prismen (Nicklès, C. r. 51. 1097; Ch. C. 1861. 239; J. 1860. 176; v. Fehling, l. c. I. 675).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SbFl}_3$ .** Durch Auflösen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in  $\text{HFl}$  und Zufügen von  $\text{NH}_4\text{Fl}$  (Flückiger, P. A. 137. 245) oder durch Erhitzen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Fl}$ -Lsg. (v. Helmholtz, Z. anorg. Chem. 3. 115; Ch. C. 1893. [1] 463) erhalten.

$\text{SbFl}_3, 2\text{NH}_4\text{Fl}$ , rhombische Tafeln oder Prismen; die Lsg. ätzt Glas, wird von Alk. und Ae. gefällt. Im Platintiegel beim raschen Erhitzen vollständig verflüchtigt.

$8\text{SbFl}_3, 2\text{NH}_4\text{Fl}$ . Darstellung und Eigenschaften wie bei den entsprechenden K- und Na-Verbindungen (v. Rad, Ch. C. 1890. [1] 560).

$\text{SbFl}_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , rhombisch. In entsprechender Weise wie die



vorigen Doppelverbindungen von  $\text{SbFl}_3$  dargestellt (de Haën, Patentbl. 9. 822; Ch. C. 1889. [1] 176).

$2\text{SbFl}_3, 1,5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , hexagonal rhomboëdrisch (Fock, Z. f. Kryst. 19. 254; Ch. C. 1892. [1] 473). Erhalten durch Eindampfen einer Lsg. von basischem Antimonsulfat mit der erforderlichen Menge saurem Ammonfluorid oder einer Lsg. von überschüssigem  $\text{SbFl}_3$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Hasslacher, Patentbl. 12. 783; Ch. C. 1892. [1] 143).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SbFl}_3$ .** Darstellung und Eigenschaften wie bei den K-Verbindungen.

$\text{SbFl}_3, \text{NH}_4\text{Fl}$ , zerfliessliche Nadeln.

$2(2\text{NH}_4\text{Fl}, \text{SbFl}_3) + \text{H}_2\text{O}$ , rhombische Prismen, aus dem vorigen und  $\text{HFl}$  (v. Fehling l. c. I. 673).

## Ammonium und Wismuth.

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{BiCl}_3$ .** Die  $\text{BiCl}_3\text{-NH}_3$ -Verbindungen vereinigen sich mit  $\text{HCl}$  und gehen in Doppelchloride über:

$2\text{BiCl}_3, \text{NH}_3$  gibt  $\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{BiCl}_3$ , zerfliessliche Nadeln.

$\text{BiCl}_3, 2\text{NH}_3$  gibt  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiCl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , hexagonale Blätter, isomorph mit der entsprechenden Sb-Verbindung.

$\text{BiCl}_3, 3\text{NH}_3$  gibt  $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiCl}_3$ , rhombische Blätter (Arppe; Dehérain).

Alle drei werden auch erhalten, wenn man die saure Lsg. von  $\text{BiCl}_3$  mit den erforderlichen Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abdampft.

Aus der Mutterlauge der dritten Doppelverbindung kryst. dann noch:  $5\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{BiCl}_3$  in Rhomboëdern (Rammelsberg).

$2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{KCl}, \text{BiCl}_3$ , rhombische Blätter (Dehérain; Wurtz, Dictionnaire d. chim. I. 607).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{BiBr}_3$ .**

$\text{NH}_4\text{Br}, \text{BiBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aus der Lsg. der Komponenten oder beim Einwirken von Br auf Bi in einer konz.  $\text{NH}_4\text{Br}$ -Lsg. in gelben Prismen, Tafeln oder Nadeln erhalten (Nicklès, C. r. 48. 837; Weber, P. A. 107. 596).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{BiJ}_3$ .** Darstellung wie bei den K-Verbindungen.

$\text{NH}_4\text{J}, \text{BiJ}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , schwarze Nadeln.

$\text{NH}_4\text{J}, (\text{BiSb})\text{J}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , schwarze Kryst.

$2\text{NH}_4\text{J}, \text{BiJ}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , rothe Kryst.

$2\text{NH}_4\text{J}, \text{BiBr}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , dichroitische, zerfliessliche Kryst.

$4\text{NH}_4\text{J}, \text{BiJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , rothbraune Prismen (Linäus, P. A. 111. 240; Wurtz, Dict. I. 608).

## Ammonium und Kohlenstoff.

### Ammoniumkarbonat.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 113,83: 100 Thle. enthalten 31,64 NH,  
10,52 C, 42,06 O, 15,78  $\text{H}_2\text{O}$ .

Schon von Dalton (Mem. of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester [2] 30. 18) dargestellt (Divers).

**Bildung.** Aus karbaminsaurem Ammonium  $(\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$  durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$ . Es kryst. aus einer bei 30 bis 35° bereiteten, wässerigen oder ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumkarbonat, auch aus der mit  $\text{CO}_2$  ges.  $\text{NH}_3$ -Flüss. beim Stehen in verschlossenen Gefässen (Divers). Käufliches kohlen-saures Ammoniak (die Verbindung von Ammoniumbikarbonat mit Ammoniumkarbamat) gibt an  $\text{H}_2\text{O}$  zuerst neutrales Salz ab (Dalton). Aus dem käuflichen kohlen-sauren Ammoniak entsteht es auch durch vorsichtige Sublimation (Davy; Dalton) oder beim Destilliren mit wässrigem Alk. (Hünefeld, J. pr. 7. 25).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  setzen sich bei der Dest. mit Alk. um; im Destillat findet sich neutrales Karbonat gelöst (Philipps).

**Darstellung.** Käufliches kohlen-saures Ammoniak wird im verschlossenen Gefässe 2 Stunden bei 12° mit starker  $\text{NH}_3$ -Flüss. digerirt.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  fällt als krystallinisches Pulver aus und wird bei Luftabschluss durch Pressen zwischen Papier getrocknet (Divers). In deutlichen Kryst. erhält man es, wenn man 1 Thl. des käuflichen Salzes, in 4 Thln. starker  $\text{NH}_3$ -Flüss. gelöst, im verschlossenen Gefässe längere Zeit (2 Tage) bei 20 bis 25° stehen lässt, durch Lüften des Stopfens etwas  $\text{NH}_3$  entweichen lässt und abkühlt; es scheidet sich zuerst ein Krystallbrei ab, der sich bald in glänzende Säulen umwandelt (bei Ueberschuss des käuflichen Salzes kryst. zuweilen auch ein anderes Salz [Ammoniumkarbamat]). Auch aus der Lsg., die man erhält, wenn man das käufliche Salz so lange mit wässrigem Alk. versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag eben noch löst, scheidet sich das Karbonat in grösseren Kryst. ab.

**Eigenschaften.** Lange Tafeln oder flache Prismen von ammoniakalischem Geruch und Geschmack; wird an der Luft undurchsichtig und feucht, das neutrale Karbonat zersetzt sich in  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei 15° in dem gleichen Gewichte  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer öligen, ammoniakalisch riechenden Flüss. lösl.; in der Kälte kryst. es meist unverändert wieder aus. Nach den thermischen Untersuchungen enthält die verd. Lsg.  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (Berthelot, C. r. 73. 951). Dagegen soll bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{CO}_2$  keine Dissociation stattfinden, sobald die Tension des  $\text{CO}_2$  grösser als die Dissociationstension ist (Moitessier, C. r. 93. 595; B. 14. 2849; Isambert, B. 14. 2078, bestreitet dies; Entgegnung von Engel und Moitessier, C. r. 93. 899; B. 15. 77c). In kalter, verd.  $\text{NH}_3$ -Flüss. wlösl., bei gewöhnlicher T. etwas reichlicher; starke  $\text{NH}_3$ -Flüss. wie gasförmiges  $\text{NH}_3$  fällen aus der ges. Lsg. das Salz unverändert. Bei 58° zerfällt das feste Salz in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ ; die Gase verdichten sich beim allmählichen Erhitzen zu Ammoniumkarbamat, bei schnellem Erhitzen zu dem käuflichen Salz  $[\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)]$ . Digerirt man das feste Salz mit konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss., so entsteht Ammoniumkarbamat (Divers). Die Lsg. gibt bei 70 bis 75° Gase ab, siedet bei 75 bis 80°; es entweichen  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  in dem Verhältniss, wie sie im Salz enthalten sind. In der Lsg. geht allmählich Dehydration und Rückbildung in Ammoniumkarbamat vor sich, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (Fenton, Ch. N. 53. 13; B. 19. 204c).



**Ammoniumsесquikarbonat.**

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 271,55; 100 Thle. enthalten 26,53  $\text{NH}_4$ , 0,74 H, 13,22 C, 52,90 O, 6,61  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bildung und Darstellung.** Das käufliche kohlensaure Ammoniak wird bei 30° in konz.  $\text{NH}_3$ -Flüss. gelöst; es kryst. dann (auch nach Zusatz von Alk.) das Sesquikarbonat (Dewille). Käufliches Salz, unter geringem Druck geschmolzen (in einer Retorte, deren Mündung unter Quecksilber taucht), geht in dieses Salz über (H. Rose). Kryst. aus dem zuerst übergegangenen Destillat von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (äquivalente Mengen) mit Alk. (Divers). Entsteht auch bei der Dest. von Ammoniummagnesiumkarbonat (Divers). Siehe auch Gmelin-Kraut (I. 2. 514).

**Eigenschaften.** Rhombische Tafeln oder Prismen (Dewille). Geschmack ammoniakalisch; die Kryst. (nicht die Lsgn.) greifen Glas an. In 5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 15° lösl.

SG. der Lsgn. bei 12° (Lunge, Chem. Ind. 1883. 2; B. 16. 777):

Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.	Prozent- gehalt	SG.
1,66	1,005	16,16	1,055	31,77	1,105
3,18	1,010	17,70	1,060	33,45	1,110
4,66	1,015	19,18	1,065	35,08	1,115
6,04	1,020	20,70	1,070	36,88	1,120
7,49	1,025	22,25	1,075	38,71	1,125
8,93	1,030	23,78	1,080	40,34	1,130
10,35	1,035	25,31	1,085	42,20	1,135
11,86	1,040	26,82	1,090	44,29	1,140
13,36	1,045	28,33	1,095	44,90	1,144
14,83	1,050	29,93	1,100		

An der Luft geht es leicht in  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  über. Beim Erhitzen entweicht anfangs ein Gemenge von 3 Vol.  $\text{CO}_2$  und 4 Vol.  $\text{NH}_3$  mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , später mehr  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; als Rückstand bleibt eine Lsg. von neutralem Karbonat. Wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt das Salz. Die Lsg. entwickelt beim Erhitzen viel Gas. Die Lsgn. scheiden auf Zusatz von Alk. Ammoniumbikarbonat ab; die warm ges. schon beim Abkühlen (Divers).

**Ammoniumbikarbonat.**

$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ; MG. 78,86; 100 Thle. enthalten 22,84  $\text{NH}_4$ , 1,27 H, 15,18 C, 60,71 O.

**Vorkommen.** Im Guano (Teschemacher, Phil. Mag. [3] 28. 548; Ulex, A. 61. 44; J. 1847/48. 392; Phipson, Soc. [2] 1. 74; J. 1863. 835; Wieke, Landwirthsch. Versuchstat. 8. 306; J. 1867. 927). In den Gasleitungsröhren zuweilen in grösseren Kryst., im Gaswasser gelöst (Schrötter, A. W. 44. 33; J. 85. 161; Rüdorff, B. 3. 228; Vogel, B. 3. 307).

**Bildung und Darstellung.** Durch Vereinigung gleicher Volumen Wasserdampf,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (Thomsen; Divers), am besten bei überschüssiger  $\text{CO}_2$  und in der Kälte (trockenes  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  vereinigen sich zu Ammoniumkarbamat) (Berthelot und André, C. r. 103. 665; Ch. C. 1886. 867). Neutrales und Sesquikarbonat, Ammoniumkarbamat, käufliches Ammoniumkarbonat gehen durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  (schon in Berührung mit der Luft) in Ammoniumbikarbonat über, das aus den konz. Lsgn. durch Alk. gefällt wird (Davy; Deville; Divers). Käufliches oder Ammoniums Sesquikarbonat hinterlassen beim Behandeln mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  als mehliges Pulver; aus den ges. Lsgn. dieser Salze kryst. es beim Erkalten (Rose; Deville).

**Eigenschaften.** Weisses, mehliges Pulver oder rhombische Kryst.; nicht isomorph mit  $\text{KHCO}_3$  (G. Rose, P. A. 46. 400; Miller, P. A. 23. 558; Deville, A. ch. [3] 40. 87). SG. 1,573 (Schiff, A. 107. 64; J. 1858. 9), 1,544 (Dibbits, J. pr. [2] 10. 422), 1,45 (Naturprodukt) (Ulex); Härte 1,5. Geschmack kühlend und salzig; in trockenem Zustande riecht es nach  $\text{NH}_3$ . An trockener Luft beständig, an feuchter verlieren die Kryst. den Glanz. Bei  $15^\circ$  in ca. 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Berthollet, J. Phys. 66. 168; Divers), bei  $12,8^\circ$  in 6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Davy). Löslichkeit (bestimmt unter Berücksichtigung der theilweisen Zersetzung der Lsg.) nach Dibbits (J. pr. [2] 10. 422) bei:

0	3,0	3,4	12,5	17,1	20,9	22,8	26,2	29,9°
11,91	12,99	15,17	17,10	19,35	21,56	22,59	24,65	27,0

Aus der ges. Lsg. kryst. das Salz beim Erkalten unverändert. In Alk. unlösl., löst sich aber darin in Berührung mit der Luft unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  (Davy; Schrader, Gehlen's Journ. d. Chem. 2. 582; Berthollet, Gehlen's Journ. f. Phys. u. Chem. 3. 355).

Die Tension des trockenen Salzes ist sehr gering (kaum 1 mm). Trockene Luft entzieht ihm bei  $18^\circ$  in 3 Stunden nur etwa 0,5% des Gewichts; noch unbedeutender ist die Gewichtsabnahme im  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -, auch im Wasserdampfstrom. Dagegen verflüchtigt es sich neben  $\text{H}_2\text{O}$  schnell, nach 24 Stunden beträgt der Verlust dann 15,7%, nach 5 Tagen 39,2%. Die Zusammensetzung des Salzes ändert sich während der Verflüchtigung nicht (Berthelot und André, C. r. 103. 665; Ch. C. 1886. 867). Bei  $60^\circ$  zerfällt es langsam in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; beim Erkalten verdichten sich diese Bestandtheile wieder unter Rückbildung des Salzes. Erst oberhalb  $60^\circ$  ändert auch das zurückbleibende Salz seine Zusammensetzung. Wird vor der Vereinigung der entweichenden Gase  $\text{H}_2\text{O}$  kondensirt, so entsteht käufliches Ammoniumkarbonat. Die Lsg. verliert an der Luft rasch  $\text{CO}_2$  (die Tension ist bei der Sättigungs-T.  $14,5^\circ$  720 mm. Dibbits l. c.). Die Zersetzungsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in Lsg. wird durch die Menge des Lösungsmittels und andere Umstände nur in geringem Grade beeinflusst. Vermöge der bedeutenden Tension der  $\text{CO}_2$  in der Lsg. und ihrer starken Diffusion in die Atmosphäre wird die Diffusion von  $\text{NH}_3$  aus der Lsg. in die Luft stark behindert (so dass z. B. von dem  $\text{NH}_3$  nur sehr wenig aus der Lsg. in ein daneben befindliches Gefäss mit  $\text{H}_2\text{O}$  übertritt) (Berthelot und André l. c. und C. r. 103. 716; Ch. C. 1886. 868). Beim Destilliren der Lsg. entweicht  $\text{CO}_2$ , im Destillat findet sich  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; als letztes Destillationsprodukt geht reines  $\text{H}_2\text{O}$  über (Berthollet).  $\text{NH}_3$ -Gas wirkt auf das trockene Salz nicht ein; durch starke  $\text{NH}_3$ -Flüss. wird



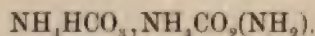
es unter Wärmeentwicklung in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und Ammoniumkarbamat umgewandelt; wird das Salz mit sehr starker  $\text{NH}_3$ -Flüss. im geschlossenen Gefäß bei 20 bis 25° digerirt, so entsteht Ammoniumkarbamat und  $\text{H}_2\text{O}$  nach:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O}$  (Divers).

Lösungswärme von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in  $25\text{H}_2\text{O}$  bei 15° — 6850 cal. Mit zunehmender Konzentration wird die Wärmeabsorption geringer (Berthelot und André l. c.; siehe auch Berthelot, Essai de Méc. chim. 2. 229, 246, besonders 232).

$8\text{NH}_3, 9\text{CO}_2, 10\text{H}_2\text{O}$  erhielt H. Rose beim Verdunsten der Lsg. von käuflichem Karbonat im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kleinen Kryst., die selbst in geschlossenen Gefäßen  $\text{CO}_2$  verlieren.

### Ammoniumbikarbonat mit Ammoniumkarbamat.

Käufliches kohlensaures Ammoniak, Sal alkali volatile,  
Hirschhornsalz.



Das früher im Handel vorkommende war  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3, (\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$ .

Bildung. Aus einem Gemisch von 2 Vol. (oder mehr)  $\text{CO}_2$  und 3 Vol.  $\text{NH}_3$  und der berechneten Menge Wasserdampf bei niedriger T. (Divers). Durch rasche Dest. der Ammoniumkarbonate oder von Ammoniumkarbamat mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  (Divers).

Darstellung. Ein Gemisch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird der Dest. unterworfen und das Produkt mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  umsublimirt (Gmelin-Kraut, l. 2. 518; Wagner, Chem. Techn. 1886. 337). Auch aus thierischen Stoffen (Horn, Klauen etc.) wird es bei der Darstellung von Stickstoffkohle für die Blutlaugensalzfabrikation, von Knochenkohle etc. als Nebenprodukt (Hirschhornsalz) gewonnen. Siehe auch Seidler (B. 17. 265c; Wächter, B. 19. 224c).

Eigenschaften. Weisse, krystallinische, durchscheinende Masse. Verwittert an der Luft zu  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (Divers). Bei 15° in 4, bei 65° in 1,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. 30 Thle. Salz mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gemischt erniedrigen die T. von 15,3° auf 3,2° (Rüdorff, B. 2. 68). Verdampft bei 59 bis 60°; bei langsamer Dest. geht fast unverändertes Salz über, zu Anfang mit kleinen Mengen Ammoniumkarbamat, gegen Ende mit etwas  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (Divers). Im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erh., wandelt es sich theilweise in Harnstoff um (Basaroff). Behandelt man das Salz mit ungenügender Menge  $\text{H}_2\text{O}$ , so bleibt  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ungelöst. Die Lsg. beginnt bei 47° Gas zu entwickeln, zuerst  $\text{CO}_2$ , dann  $\text{NH}_3$ . Beim Abkühlen scheiden sich Kryst. von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  aus; gibt man aber eine neue Menge des käuflichen Salzes zu, so treten an Stelle der Kryst. von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  solche des Sesquikarbonats. Starker Alk. entzieht den Lsgn. Ammoniumkarbamat und lässt  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zurück; beim Erhitzen mit Alk. entweicht  $\text{CO}_2$ , dann sublimirt Ammoniumkarbamat (Divers). Alk. fällt aus der wässerigen Lsg.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (Fischer, Schw. 53. 123). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (l. 2. 518, 519).

**Anwendung.** Zur Darstellung anderer  $\text{NH}_4$ -Salze, zum Lösen von Fett, als Fleckwasser, in der Bäckerei zum Auftreiben des Teiges, zum Extrahiren der Orseillefarbstoffe.

**Ammoniumsulfokarbonat**  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$ . 10 Vol. mit trockenem  $\text{NH}_3$  ges., absoluter Alk. werden mit 1 Vol.  $\text{CS}_2$  gemischt; die braungelbe Flüss. scheidet beim starken Abkühlen blassgelbe Kryst. ab, die an der Luft allmählich vollständig verdampfen. Nach Gélis (J. Pharm. [3] 39. 95; J. 1861. 340) lässt es sich in trockener Atmosphäre grösstentheils unverändert sublimiren. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl.; die konz. Lsgn. sind roth, die verdünnten braun oder gelb; an der Luft entfärben sie sich und setzen einen grauen, kohlehaltigen Niederschlag ab. Bei Dest. mit KOH bleibt ein Rückstand von  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Säuren scheiden  $\text{H}_2\text{CS}_3$  (Zeise's Oel) ab. In Alk. unlösl. (Zeise, Schw. 41. 105; Berz. J. 4. 96).

**Ammoniumcyanid**, Cyanammonium  $\text{NH}_4\text{CN}$ ; MG. 43,99; 100 Thle. enthalten 41,16  $\text{NH}_4$ , 58,84 CN. Bildung und Darstellung.  $\text{NH}_3$  über glühende Kohlen geleitet, setzt Kryst. von  $\text{NH}_4\text{CN}$  ab:  $2\text{NH}_3 + \text{C} = \text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2$  (Langlois, Berz. J. 22. 84). Entsteht ferner beim Glühen von  $\text{NH}_3$  mit CO nach:  $\text{CO} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ . Ein Gemenge von 1 Vol.  $\text{CH}_4$  und 2 Vol. N gibt unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung  $\text{NH}_4\text{CN}$  (Figuier, C. r. 102. 694; C. 19. 281c). Wird durch Sublimation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit KCN,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  oder trockenem  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  dargestellt (Bineau, A. 32. 230; Berzelius). Die Lsg. erhält man durch Neutralisation von  $\text{NH}_3$ -Flüss. mit HCN, auch durch Destillation von 2 Thln.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit 3 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Ittner). — Eigenschaften. Farblose Würfel. Verdampft schon bei  $36^\circ$  unter Dissociation (D. 0,79 entspricht der Dichtigkeit eines Gemenges von  $\text{NH}_3$  und HCN) (Bineau, A. 32. 230; Deville und Troost, J. 1863. 17); nach Isambert enthält der Dampf auch unzersetztes  $\text{CH}_4\text{CN}$  (C. r. 94. 958; Ch. C. 1882. 324; A. ch. [5] 28. 332). In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüss. lösl., die nach  $\text{NH}_3$  riecht und eine braune Substanz absetzt. Sehr giftig. Bei der Bildung des festen  $(\text{NH}_4)\text{CN}$  aus  $\text{CN} + \text{N} + \text{H}_4$  werden 40500 cal. frei, bei der Auflösung in  $\text{H}_2\text{O}$  36100 cal. gebunden. Neutralisationswärme:  $\text{HCN}(\text{Gas}) + \text{NH}_3(\text{Gas}) = +20500$  cal.;  $\text{HCN}(\text{gelöst}) + \text{NH}_3(\text{gelöst}) = +1300$  cal. Bildungswärme:  $\text{C}(\text{Diamant}) + \text{N}_2 + \text{NH}_4 = +3200$  cal. für festes Salz, +1200 cal. für die Lsg. (Berthelot, C. r. 91. 79; Ch. C. 1880. 582). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 549).

**Ammoniumcyanat**  $\text{NH}_4\text{CON}$  aus dem K-Salz und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die Lsg. geht bei gewöhnlicher T. langsam, beim Erwärmen rasch in Harnstoff über.

**Rhodanammonium**, Sulfocyanammonium  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Kommt im Ammoniakwasser der Gasfabriken vor. Entsteht beim Erhitzen von  $\text{CS}_2$  mit alkoholischem  $\text{NH}_3$ :  $\text{CS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CNS.NH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Zeise, A. 47. 36). HCN vereinigt sich mit Ammoniumpolysulfiden zu Rhodanammonium:  $\text{CHN} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 = \text{CNSNH}_4 + \text{NH}_4\text{HS}$  (Liebig, A. 61. 126). Zur Darstellung lässt man ein Gemisch von 3000 Thln. konz.  $\text{NH}_3$ , 3000 Thln. Alk. und 700 bis 800 Thln.  $\text{CS}_2$  mehrere Tage



stehen, dest. bis auf ein Drittel ab und filtr. die farblose, noch heisse Flüss. (Claus, A. 179. 112; Millon, J. 1860. 237; Gries, J. 1861. 340). Noch besser wendet man 600 g 95%igen Alk., 800 g  $\text{NH}_3$  (SG. 0,912) und 350 bis 402 g  $\text{CS}_2$  an (Schulze, J. pr. [2] 27. 518). Siehe auch Tscherniak und Günzburg, B. 1879. 140, 2024; B. 1882. 98).

Tafeln oder Blätter. S. 159° (Reynolds, Z. 1869. 99), SG. 1,3075 bei 13° (Clarke, J. 1877. 43). Löslichkeit bei 0° 122,1, bei 20° 162,2. 133 Thle. mit 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gemischt erniedrigen die T. von 13,2° auf -18° (Rüdorff, B. 2. 69); beim Lösen von 90 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in 90 g  $\text{H}_2\text{O}$  von 17° sinkt die T. auf -12° (Clowes, Z. 1866. 190). In Alk. lösl. Beim längeren Erhitzen geht es zum Theil in Thioharnstoff über. Ueber andere Reaktionen siehe Beilstein (Hdbch. 1886. 1009). Bildungswärme:  $\text{N} + \text{H}_4 + \text{S} + \text{CN}$  (Gas) =  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (fest) = +59100 cal. Neutralisationswärme:  $\text{HSCN}$  (gelöst) +  $\text{NH}_3$  (gelöst) =  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (gelöst) + 12550 cal. Lösungswärme -5670 cal. (Ioannis, A. ch. [5] 26. 541).

## Ammonium und Silicium.

**Ammoniumsilikat.** Ammoniumsilikate bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt.  $\text{NH}_3$ -Flüss. löst Kieselsäure, besonders die gefällte, Ammoniumkarbonat sehr wenig (Karsten, P. A. 6. 357). 100 Thle. 10%iger  $\text{NH}_3$ -Flüss. lösen von gallertartiger Kieselsäure 0,714, von künstlichem, trockenem Kieselsäurehydrat 0,303 Thle.  $\text{SiO}_2$ ; sie lösen ferner 0,377 Thle. amorphes  $\text{SiO}_2$  und 0,017 Thle. Quarz (Pribram, Pharm. Viertelj. 16. 30; J. 1866. 193).  $\text{NH}_3$ -Flüss. löst aus Wasserglas abgeschiedenes, gallertartiges Kieselsäurehydrat anfangs klar, später wird die Lsg. opalisirend; sie enthält nach dem Filtriren 0,641 bis 1,156 Thle.  $\text{SiO}_2$  auf 100 Thle.  $\text{NH}_3$ -Flüss. (Souhay, Fr. 11. 182; J. 1872. 229). Durch Ammoniumkarbonat aus Alkalisilikaten gefälltes Kieselsäurehydrat hält nach vollständigem Auswaschen und Trocknen noch auf 100  $\text{SiO}_2$  ca. 0,78  $\text{NH}_3$  (Struckmann, A. 94. 345; J. 1855. 362). Viel  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht dieser Substanz  $\text{NH}_3$  (Liebig, A. 94. 375; J. 1855. 364). Siehe auch Gmelin-Kraut (II. 1. 775).

**Ammoniumsiliciumfluorid, Fluorsiliciumammonium, Kieselfluorammonium.** Bildung und Darstellung. 1. Wird ein Gemenge von  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  oder  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erh., so sublimirt  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (Berzelius). — 2. Man neutralisirt  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  mit  $\text{NH}_3$ -Flüss. (nicht im Ueberschuss, da sonst alle  $\text{SiO}_2$  gefällt werden würde) (Berzelius). Stolba (Ch. C. 1877. 418) vermischt ein Drittel der  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  mit  $\text{NH}_3$  bis zur alkalischen Reaktion, fügt die übrigen zwei Drittel der Säure hinzu, konz., filtr. und lässt kryst. Oder man löst Eisenschnitzel in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und vermischt die konz. Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Kieselfluorammonium kryst. beim Abkühlen aus.

$3\text{NH}_4\text{F}, \text{SiF}_4$  erhält man aus der Lsg. mit überschüssigem Fluorammonium in quadratischen Kryst. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Ammoniumkarbonat zersetzt die Lsg. erst nach einiger Zeit

unter Fällung von Kieselsäure und Entwicklung von  $\text{CO}_2$  (Marignac, A. Min. 15. 221; J. 1859, 106).

$2\text{NH}_4\text{F}, \text{SiF}_4$  kryst. aus Lsgn., die viel freie  $\text{HFl}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  halten. Dimorph: 1. reguläre, glänzende Octaëder und Würfeloctaëder, 2. hexagonale Tafeln, die beim Umkryst. in Octaëder übergehen (Marignac, A. Min. [5] 12. 18; J. 1857. 28; A. ch. [3] 60. 301; J. 1860. 98). SG. 1,970 (Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 643; J. 1873. 138), 1,9469 bei  $14^\circ$ , des sublimierten Salzes 1,9966 bei  $17,5^\circ$  (Stolba). Verknistert beim Erhitzen und sublimiert (Berzelius; Marignac). Bei  $17,5^\circ$  in 5,38 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in 1,8 Thln. heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Stolba). Die Lsg. greift in der Siedehitze Glasgefässe an und löst aus ihnen  $\text{SiO}_2$ , die beim Verdünnen wieder ausfällt (Davy). In  $45\frac{1}{2}$  Thln. Alk. von 31 Gew.-% lösl. (Stolba). Reaktionen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 777).

Bildungswärme:  $\text{SiF}_4$  (Gas) +  $2\text{NH}_4\text{F}$  (gelöst) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (gelöst) + 31200 cal.,  $\text{SiF}_4$  (Gas) +  $2\text{NH}_4\text{F}$  (fest) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (fest) + 36600 cal. Neutralisationswärme:  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (gelöst) +  $2(\text{NH}_4\text{O})$  (gelöst) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (gelöst) + 27200 cal.,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  +  $2\text{NH}_3$  (Gas) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (fest) + 66800 cal. (Truchot, C. r. 100. 794; Ch. C. 1885. 260). Lösungswärme — 8400 cal.

$5\text{NH}_4\text{F}, 3\text{SiF}_4$  erhielt Knop (Ch. C. 1858. 404; J. 1858. 146) aus Fluorkieselalkohol und alkoholischem  $\text{NH}_3$  als gallertartigen Niederschlag.

## Ammonium und Zinn.

**Ammoniumstannat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ . Die Lsg. von Zinnsäurehydrat in  $\text{NH}_4$ -Flüss. hinterlässt, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet, eine gelbliche Gallerte (Moberg, Dissert. 1838). Die Lsg. von Kaliumstannat gibt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einen gallertartigen Niederschlag, der in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Berzelius).

**Ammoniumsulfostannate.** Die Lsgn. von Ammoniumpolysulfiden lösen, namentlich beim Erwärmen,  $\text{Sn}$ ; die gelbe Lsg. setzt beim Abdunsten im Vakuum gelbe Blättchen von  $3\text{SnS}_2, \frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$  ab.  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt sie unter Abscheidung von  $\text{SnS}_2$ . Beim Erhitzen verlieren sie erst  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , zuletzt  $\text{S}$  (Ditte, C. r. 95. 641).

Ein Sulfostannat unbestimmter Zusammensetzung erhielt Kühn durch Auflösen von  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  als gelben, später weiss werdenden Niederschlag. Siehe Gmelin-Kraut (III. 1. 138).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SnCl}_2$ .**  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von Zinnfeile mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter Entwicklung von  $\text{H}$  und  $\text{NH}_3$  (Proust, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Gehlen 1. 249; Berzelius). Rhombisch, isomorph mit dem entsprechenden K-Salz (Rammelsberg, Hdbch. der kryst. Chem. 1855. 212; P. A. 94. 510). Die Lsg. reagirt sauer und trübt sich beim Kochen.

$2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , isomorph mit dem entsprechenden K-Salz (Remsen, Am. 1892. 89).

$4\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  aus den Lsgn. der Komponenten in luftbeständigen Nadeln erhalten, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden (Poggiale, C. r. 20. 1182).



$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , haarähnliche Kryst., dem entsprechenden K-Salz ähnlich (Remsen l. c.).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SnCl}_4$ .**  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_4$  wird beim Vermischen konz. Lsgn. von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als weisses Pulver ausgefällt; beim langsamen Verdunsten des Gemisches der Lsgn. in Octaëdern und Würfeloctaëdern erhalten (Bolley, A. 39. 100). Nach Wittstein (Repert. 64. 7) dampft man die Lsg. von Sn in Salpetersalzsäure zur Trockne, löst den trockenen Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  und lässt kryst. Bildet sich bei der Darstellung des Musivgoldes (aus Sn,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und S) und lässt sich daraus durch Sublimation gewinnen (Gmelin). Die Kryst. entwickeln beim Erhitzen  $\text{SnCl}_4$  und sublimiren in Blättchen (Wittstein). SG. 2,390 (Jörgensen). In 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14,5^\circ$  lösl.; aus der verd. Lsg. fällt beim Kochen alles Sn als Zinnhydroxyd in weissen Flocken aus (Bolley).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SnBr}_2$ .**

$2\text{NH}_4\text{Br}, \text{SnBr}_4$ , reguläre Octaëder vom SG. 3,505 (Topsoë, Tidsskr. of Chem. og Phys. 1869. [8] 326).

$\text{NH}_4\text{Br}, \text{SnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Darstellung und Eigenschaften wie bei  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{NH}_4\text{Br}, \text{SnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Darstellung wie bei  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Remsen l. c.).

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SnBr}_4$ .**  $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{SnBr}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Kryst.; Darstellung und Eigenschaften wie bei der entsprechenden Na-Verbindung.

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SnJ}_2$ .**  $\text{NH}_4\text{J}, \text{SnJ}_2$  (Boullay).

$2\text{NH}_4\text{J}, 2\text{SnJ}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Personne), erhalten durch Fällen einer konz.  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{J}$  (Boullay); ferner durch Einwirkung von J auf Sn-Pulver in einer konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (Personne). Grünlich-gelbe Nadeln, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbar.

**Ammoniumdoppelsalze mit  $\text{SnFl}_4$ .**  $2\text{NH}_4\text{Fl}, \text{SnFl}_4$ , aus Ammoniumstannat und  $\text{HFl}$  oder  $2\text{AgFl}, \text{SnFl}_4$  (auch  $\text{PbFl}_2, \text{SnFl}_4$ ) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Rhomboëder (Marignac, A. Min. [5] 15. 224; J. 1859. 110).

$4\text{NH}_4\text{Fl}, \text{SnFl}_4$ , aus der Lsg. des vorigen durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HFl}$  erhalten. Rhombische Prismen, die schon unterhalb  $100^\circ$   $\text{NH}_4\text{Fl}$  verlieren (Marignac).

**Ammoniumstannokarbonat**  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, 2\text{SnCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SnCl}_2$  wandelt sich in Berührung mit der Lsg. von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in weisse, seidenglänzende, hexagonale Prismen dieser Zusammensetzung um.  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  löst sich in viel kochendem Ammoniumcarbonat, wobei wahrscheinlich ebenfalls das Doppelsalz entsteht. Wird durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und schwarzes  $\text{SnO}$  zersetzt (Deville, A. ch. [3] 45. 456; J. 1852. 334).

### Hydroxylamin- oder Oxyammoniumsalze.

**Salzsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumchlorid.** Neutrales, einfach-saures Salz  $\text{NH}_2(\text{OH})\text{Cl}$ . Darstellung (aus Salpetersäureäthyläther und  $\text{SnCl}_2$ ) siehe bei Hydroxylamin. Kryst. aus heissges., alkoholischer Lsg. in langen, säulen- oder spiessförmigen Kryst., zuweilen in dünnen

Blättern oder Tafeln. Monoklin (v. Lang, Spl. 5. 226). S. 151°, zersetzt sich in höherer T. leicht in  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $N$  und  $N_2O$ . In  $H_2O$  lösl., auch in heissem Alk., in absolutem Alk. schwer, in Ae. nicht lösl. (Lossen). Zersetzt sich im unreinen Zustande leicht und geht in  $NH_4Cl$  über. Mit Platinchlorid bildet es eine lösl. Doppelverbindung (Meyeringh, B. 1877. 1947).

**Halbsaures Salz**  $2NH_2(OH), HCl$ , durch Vermischen einer Lsg. von 42 g des vorigen in 48 ccm  $H_2O$  mit einer Lsg. von 20 g Hydroxylamin in 260 g absolutem Alk. erhalten. Die ausgeschiedenen Kryst. werden mit Alk. und Ae. gewaschen. Kryst. aus der wässerigen Lsg. neben  $H_2SO_4$  in langen, anscheinend rhombischen Prismen; durch Alk. wird es in Blättchen, Nadeln oder Tröpfchen gefällt. Schmilzt bei 85° unter Zersetzung. An feuchter Luft zerfliesslich. In absolutem Alk. wlösl., in Ae. unlösl. (Lossen).

**Zweidrittelsaures Salz**  $3NH_2(OH), 2HCl$ , aus der Mutterlauge des vorigen beim Eindampfen und Zusatz von Alk., auch durch gleichzeitiges Auflösen des neutralen und halbsauren Salzes in wenig  $H_2O$  gebildet. Sehr grosse, wahrscheinlich rhombische Kryst. Schmilzt bei 95° unter Gasentwicklung. Zerfliesslich, in Alk. wlösl., in Ae. unlösl. Aus der Lsg. fällt nach Zusatz von Alk. das halbsaure Salz (Lossen).

Wärmetönung bei der Bildung von  $NH_3(OH)Cl$  aus den Elementen: +75500 cal. (Berthelot), 76510 cal. (J. Thomsen). Neutralisationswärme von  $NH_2(OH)$  (gelöst) und  $HCl$  (gelöst) +9260 cal., Wärmetönung bei der Bildung aus  $N + H_3 + O + HCl$  (gelöst) =  $NH_3(OH)Cl$  (gelöst) +39500 cal. Lösungswärme -3600 cal. (Berthelot und André, C. r. 83. 473; Ch. C. 1876. 620; C. r. 110. 830; Ch. C. 1890. [1] 955; J. Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 79f.)

**Schwefelsaures Hydroxylamin**, Oxyammoniumsulfat  $(NH_2OH)_2SO_4$  durch Abdampfen von  $NH_3(OH)Cl$  mit der berechneten Menge  $H_2SO_4$  erhalten (vergl. auch Preibisch, J. pr. [2] 7. 480; 8. 316; Graham-Otto, II. 1881. 125). Kryst. beim Verdunsten der wässerigen Lsg. in grossen, monoklinen (v. Lang, Spl. 6. 226), nach Dathe (Preibisch l. c.) triklinen Kryst. Schmilzt nach Lossen bei 170° unter Zersetzung, nach Preibisch bei 140°. Alk. fällt es aus der wässerigen Lsg.

Verbindet sich mit Aluminium-, Eisenoxyd-, Chromsulfat zu Alaunen, mit  $MgSO_4$  zu einem Doppelsalz  $MgSO_4, [NH_2(OH)]_2SO_4 + 6H_2O$ . Bildungswärme:  $N_2 + H_3 + S + O_6 = +280200$  cal., aus  $N_2 + H_6 + O_2 + H_2SO_4 = +69200$  cal. Neutralisationswärme:  $NH_2(OH) + \frac{1}{2}H_2SO_4 = +10790$  cal. (J. Thomsen). Lösungswärme -500 cal. (Berthelot), -960 cal. (J. Thomsen).

**Salpetersaures Hydroxylamin**, Oxyammoniumnitrat  $NH_2(OH)NO_3$  entsteht durch Wechselzersetzung zwischen  $NH_3(OH)Cl$  und  $AgNO_3$  oder  $[NH_2(OH)]_2SO_4$  und  $BaNO_3$ . Beim Abdampfen des Filtr. bleibt es als ölige Masse zurück, die bei -10° zu einer weissen, leicht schmelzbaren Krystallmasse erstarrt und sich schon unterhalb 100° unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt. Nach Berthelot und André dagegen schmilzt es bei 48°. Das feste Salz ist sehr hygroskopisch, beim Erhitzen zerfällt es in  $N$ ,  $H_2O$  und  $O$  (C. r. 110. 830; Ch. C. 1890. [1] 955). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: +87700 cal., aus  $N + H_3 + O + HNO_3 = +33800$  cal. Neutralisationswärme von  $NH_2(OH)$  und  $HNO_3$  +9200 cal. (Berthelot), +9420 cal. (J. Thomsen).



Lösungswärme — 5930 cal. Zersetzungswärme:  $\text{NH}_3(\text{OH})\text{NO}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = +51410 \text{ cal.}$  (oder +50300 cal.) (Berthelot und André l. c.).

**Orthophosphorsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumphosphat**  $[\text{NH}_3(\text{OH})]_3\text{PO}_4$  wird als Krystallpulver beim Vermischen der Lsgn. von  $\text{NH}_3(\text{OH})\text{Cl}$  oder  $[\text{NH}_3(\text{OH})]_3\text{SO}_4$  mit Natriumphosphat ausgeschieden. Mikroskopische, würfelähnliche Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlös.

### Die Alkalimetalle im Allgemeinen.

Die nahen Beziehungen der behandelten Metalle in den physikalischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten haben veranlasst, diese Metalle zu einer Gruppe zusammenzustellen, welche man als Gruppe der Alkalimetalle bezeichnete. Die Zusammengehörigkeit der Alkalimetalle ist auch durch ihre Stellung im periodischen System der Elemente gekennzeichnet, in welchem sie eine Kolumne der ersten Gruppe bilden. Der Charakter und die Abgrenzung der Gruppe ist bestimmter als in den meisten anderen Gruppen des Systems. Nur das in der ersten Periode befindliche Alkalimetall Li zeigt (analog wie die in der gleichen Periode stehenden heterologen Elemente) ein von dem der übrigen Alkalimetalle etwas verschiedenes Verhalten, insofern es sich in manchen Eigenschaften den in der zweiten Gruppe befindlichen Metallen der alkalischen Erden, insbesondere dem Mg nähert. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze sind bei beiden Metallen fast die gleichen, LiCl ist wie  $\text{MgCl}_2$  sehr lösl.,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sind unlösl.; auch manche physikalische Eigenschaften des Li-Metallcs geben dessen Beziehung zum Mg zu erkennen (Schmelzpunkt etc.).

Von den Eigenschaften, welche die Zusammengehörigkeit der Alkalimetalle zeigen, sind die äusserlichen, physikalischen weniger charakteristisch als diejenigen, welche ihre chemische Natur betreffen. Ausgesprochene Eigenfarben fehlen diesen Metallen, SG. und S. sind durchweg niedriger als die der heterologen Metalle in den anderen Gruppen. Von allen anderen Metallen unterscheiden sich die Alkalimetalle durch die ausserordentlich geringe Zahl von schwerlös. Verbindungen. Noch bezeichnender ist das elektrische Verhalten der Metalle; sie sind am stärksten elektropositiv. Dem entspricht das chemische Verhalten: Die Hydroxylverbindungen der Alkalimetalle sind die stärksten Basen. Die Verbindungsfähigkeit ist im Allgemeinen grösser als bei den anderen Metallen (vergl. die Wirkung auf  $\text{H}_2\text{O}$ ). Dem entsprechen wieder relativ hohe Werthe für die Atomvolumina und Bildungswärmen der Verbindungen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Alkalimetalle sind in Abhängigkeit von ihren AG. in regelmässiger, der periodischen Anordnung entsprechender Weise abgestuft. Die SG. steigen mit wachsendem AG. (wie in allen Gruppen des Systems); da die Zunahme des AG. grösser ist als die des SG., so werden auch die Atomvolumina immer grösser (für Li 11,9, Na 23,7, K 45,4, Rb 56,1, Cs 70,6). Analog verhalten sich die Hydroxyde der Metalle: Das Molekularvolumen von NaOH ist 18, von KOH 27, RbOH 32 (?), CsOH 37,3 (Beketoff, Ch. C. 1891. [2] 450, 451). Mit wachsendem AG. nehmen

die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Alkalimetalle zu. Der S. von Li ist  $180^{\circ}$ , von Na  $95,6^{\circ}$ , von K  $62,5^{\circ}$ , von Rb  $38,5^{\circ}$  von Cs 26 bis  $27^{\circ}$ ; Li verflüchtigt sich nur schwierig, Rb (und Cs?) schon unterhalb der Rothglühhitze. Jedes der Alkalimetalle verhält sich dem mit kleinerem AG. gegenüber elektropositiv; dadurch ist wieder die chemische Energie, oder, wie man hier sagen kann, der basische Charakter der Alkalimetalle bestimmt; Cs und Rb, die elektropositivsten, sind mit der stärksten chemischen Energie begabt, Li mit der schwächsten. Im chemischen Verhalten einander nahestehend, zeigen, wie schon oben bemerkt, Li, nachweisbar auch Na, Beziehungen zu dem in der zweiten Gruppe stehenden Mg (in der Löslichkeit der Karbonate, Phosphate), wie es der Eigenart der beiden ersten Perioden entspricht. Die Fähigkeit, schwerlös. Pt-Doppelsalze, saure weinsaure und andere Salze zu bilden, ist wieder für K, Rb und Cs, die elektropositiveren Alkalimetalle, charakteristisch im Gegensatz zu Na und Li.

Die Periodizität umfasst auch einen Theil der thermochemischen Erscheinungen. Nachgewiesen ist sie für die Bildungswärme der Oxyde  $R_2O$  und der Halogenide; merkwürdig ist dabei, dass die Werthe für die Bildungswärme der Oxyde von den Metallen mit kleinem AG. (Li) zu denen mit grossem AG. fortschreitend abnehmen. Die Werthe sind: Für  $Li_2O$  140000 cal., für  $Na_2O$  100000 cal., für  $K_2O$  96000 cal.,  $Rb_2O$  94940 cal. Der Werth der Bildungswärme ist das Maass für die Verbindungsenergie der Alkalimetalle mit O, man muss deswegen aus den angegebenen Zahlen schliessen, dass diese Energie mit wachsendem AG. abnimmt (Beketoff l. c.). Aus diesem Befunde würde sich als Folgerung ergeben, dass Cäsiumoxyd durch Mg ebenso wie die Oxyde der anderen Alkalimetalle reduziert wird, nach Beketoff (im Gegensatz zu Winkler) geht die Reaktion in der That, und zwar sehr heftig vor sich; schon durch H scheint die Reduktion von CsOH zu gelingen (Beketoff, Pharm. Z. f. Russl. 32, 628). Diese auffallenden thermochemischen Erscheinungen sind die Grundlage einer von Beketoff aufgestellten Hypothese, betreffend die Beziehung zwischen Verbindungsenergie und den AG. von O und einem Metall: dass die Energie um so grösser ist, je näher das Gewichtsverhältniss der sich verbindenden Massen (O und Metall) der Eins liegt. Bei den Chloriden dagegen wächst die Verbindungsenergie mit dem AG. Die Verbindungswärme von LiCl ist 93800 cal., von NaCl 97700 cal., von KCl 105600 cal.

Schellbach.



## Calcium.

Ca; AG. 39,91. W. 2.

Geschichtliches. Kalk ist schon in den ältesten Zeiten bekannt und zu Mörtel benutzt worden. Plinius erwähnt die medizinische Anwendung des Kalkes. Fr. Hoffmann unterschied 1722 die Kalkerde von andern alkalischen Erden, besonders von der Magnesia, und Davy schied 1808 das Ca ab.

Vorkommen. Verbindungen des Ca sind sehr verbreitet. Freies Ca als Metall kommt in der Natur nicht vor.  $\text{CaCl}_2$  ist Chlorocalcit,  $\text{CaF}_2$  Fluorit, Flussspath,  $\text{CaF}_2$  ist ferner im Pachnolith und Thomsenolith  $\text{AlF}_3 \cdot \text{NaCaF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , im Gearsutit (Evigtokit)  $\text{Al}(\text{F}|\text{OH})_3 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , im Parisit  $(\text{CO}_3)_3\text{Ce}_2 \cdot \text{CaF}_2$  und Prosopit  $\text{Al}_2(\text{F}|\text{OH})_6 + \text{Ca}(\text{F}|\text{OH})_2$  enthalten. Nocerin enthält ein Oxyfluorid  $\text{Ca}_3\text{OF}_4$ .  $\text{CaCO}_3$  kommt als Kalkspath (Calcit) und Aragonit wasserfrei vor, findet sich im Dolomit in Mischung mit  $\text{MgCO}_3$ , im Alstonit in Mischung mit  $\text{BaCO}_3$ , im Barytocalcit mit dem gleichen Molekül  $\text{BaCO}_3$  verbunden, im Calciostrontianit (Emmonit) in Mischung mit  $\text{SrCO}_3$ , im Tarnowitzit in Mischung mit  $\text{PbCO}_3$ . Wasserhaltig kommt  $\text{CaCO}_3$  im Gaylussit (Natrocaltit)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sowie im Uranothallit  $\text{UrCa}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  vor.  $\text{CaSO}_4$  ist mit dem gleichen Molekül  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Glauberit verbunden, kommt für sich wasserfrei als Anhydrit, wasserhaltig als Gyps  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Syngenit  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vor. Doppelsalze von  $\text{CaSO}_4$  mit den Sulfaten von Mg und K sind Polyhalit  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und Krugit  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Scheelit ist  $\text{CaWO}_4$ . Als Borat findet sich Ca im Borocalcit (Beechilith)  $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , im Pandermit (Priceit)  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Colemanit  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , im Boronatrocalcit (Ulexit)  $\text{CaNaB}_5\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Franklandit  $\text{CaNa}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Hydroboracit  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Phosphate des Ca sind Monetit  $\text{CaPO}_4\text{H}$  im Guano, Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , Kollophan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Brushit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Martinit  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , Isoklas  $\text{Ca}(\text{CaOH})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Dahllit  $\text{Ca}_7\text{Cl}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Arseniate sind: Berzeliit  $(\text{Ca}_3)(\text{AsO}_4)_2$ , Roseolith  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Haidingerit  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Pharmakolith  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ausserdem sind Calciumsilikate weit verbreitet. Ca

findet sich auch in den Knochen und Zähnen der Thiere als Phosphat, in Eierschalen, Muschel- und Schneckenschalen, im Krebspanzer, in Korallen als Karbonat, in den Pflanzen, besonders in Blättern, in den natürlichen Wässern. Auch in Meteorsteinen findet sich Ca und durch Spektralanalyse ist es in der Sonne und in den Fixsternen nachgewiesen worden.

**Darstellung.** Obgleich das Ca von H. Davy (G. 32. 369) durch Elektrolyse des  $\text{CaF}_2$  zuerst dargestellt wurde, ist die Gewinnung ziemlich schwierig. Es gelingt aus dem mit Hg erhaltenen Amalgam sehr schwer, das Hg zu entfernen. Bunsen und Matthiessen (P. 91. 623; A. ch. 93. 277; 94. 107) gewannen Ca zuerst rein durch Elektrolyse eines Gemisches von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  im Verhältniss von 2:1 Mol. unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die Hauptschwierigkeit liegt darin, dass  $\text{CaCl}_2$  selbst bei Weissglut noch  $\text{H}_2\text{O}$  zurückhält, was nach kurzer Zeit eine Unterbrechung des Stromes zur Folge hat, indem sich  $\text{CaO}$  bezw.  $\text{Ca(OH)}_2$  bildet. Man kann durch Elektrolyse von  $\text{CaCl}_2$  das Metall in Stücken von 2,5 bis 4 g Schwere erhalten (Frey, A. ch. 183. 307).

Hare erhielt Ca unrein durch Glühen von  $\text{CaJ}_2$  im H- oder  $\text{NH}_3$ -Strom. Man kann nach Liès-Bodart und Jobin (A. ch. [3] 54. 364) und Dumas (C. r. 47. 575) Ca durch Erhitzen von Na mit der siebenfachen Menge  $\text{CaJ}_2$  bis zur hellen Rothglut in geschlossenen eisernen Gefässen unter Druck erhalten. Bei Atmosphärendruck gelingt die Reaktion nicht. Es ist darauf zu sehen, dass die T. nicht zu hoch ist, weil die Reaktion umkehrbar ist. Die Abscheidung des Ca aus der Schlacke ist unbequem, weshalb man durch Drehen des Gefässes möglichst die Bildung eines zusammenhängenden Regulus bewirken muss. Sonstadt (Ch. N. 9. 940) ersetzt  $\text{CaJ}_2$  durch ein Gemisch von KJ und  $\text{CaCl}_2$ . — Aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  oder  $\text{CaCO}_3$  durch Reduktion mit Mg (Cl. Winkler, B. 1890. 122). — Die Gewinnung von Ca aus  $\text{CaCl}_2$  und Na gelingt nur bei grossem Na-Ueberschuss. Dagegen kann nach Caron (C. r. 50. 547) Ca aus  $\text{CaZn}$ , das durch Schmelzen von  $\text{CaCl}_2$ , Zn und Na gewonnen wird, durch Entfernung des Zn durch Dest. gewonnen werden. Man erh. 300 Thle. geschmolzenes und gepulvertes  $\text{CaCl}_2$ , 400 Thle. granulirtes reines Zn und 100 Thle. Na zur Rothglut, bis Zn-Dämpfe auftreten. Man erh. weiter eine Viertelstunde bis nahe zur Siede-T. des Zn, lässt erkalten und erh. dann das entstandene Zinkcalcium, das 10 bis 16% Ca enthält, im Kohletiegel zur Entfernung des Zn.

**Eigenschaften.** Das Metall ist gelb, von der Farbe des Glockenmetalls (Matthiessen), auf frischen Schnittflächen blassgelb mit röthlichem Widerschein (Liès-Bodart und Jobin), von der Farbe des Al (Frey), an frischen Stellen messinggelb (Caron), von körnigem Bruch (Matthiessen). Es besitzt die Härte des Kalkspaths (Matthiessen), ist weicher als Sr und Zn, härter als Sn, Li und Pb (Liès-Bodart und Jobin). SG. 1,5778 (Bunsen und Matthiessen), 1,55 (Liès-Bodart und Jobin), 1,6 bis 1,8 (Caron). Ausziehbar, hämmerbar, dann aber spröde. Elektrische Leitungsfähigkeit 12,46 bei 16,8°, wenn die des Hg bei 0° = 1 ist (Matthiessen, P. A. 100. 177). Refraktionsäquivalent 9,11 (Kanonnikow, B. 1884. 157).



Im Spectrum eine grüne Linie bei 60 und eine orange bei 46. Ausserdem gelbgrüne und gelbrothe Linien, eine Linie im Violett bei 134. Zwei schwache Linien zwischen 8500 und 8600 (Abney, Proc. R. Soc. 32. 443). Wellenlänge des ultrarothern Spectrums des glühenden Dampfes in Milliontel eines Millimeters  $\lambda = 858$  bis 876, 883 bis 888 (Becquerel, C. r. 99. 374); besitzt orangegelbe Phosphorescenz, mitunter mit einer hellen Bande im Gelbgrün des Spectrums (Crookes, Proc. R. Soc. 32. 206). An feuchter Luft leicht oxydirbar, zersetzt  $H_2O$  schon bei gewöhnlicher T., vereinigt sich mit den Halogenen, S und P, verbrennt beim Erhitzen an der Luft, lösl. in verd. Mineralsäuren, in konz.  $HNO_3$  erst beim Sieden der Säure. Das AG. ist nach Thénard (Rech. phys. chim. 1. 50) 40,3, nach Stromeyer (Schw. 18. [2] 299) 40,15, nach Dumas 40,07, wobei O = 16. Erdmann und Marchand fanden (J. pr. 26. 427; 31. 257; 37. 75; 50. 237) im Mittel 40,008. L. Meyer und Seubert berechnen (H = 1) den Werth 39,91. Ca ist zweiwerthig.

## Calcium und Sauerstoff.

### Calciummonoxyd.

Calciumoxyd, Kalk, Kalkerde, Aetzkalk, gebrannter Kalk.

$CaO$ ; MG. 55,87; 100 Thle. enthalten 71,43 Ca, 28,57 O.

Darstellung.  $CaCO_3$  verliert bei Rothglühhitze alle  $CO_2$  und liefert  $CaO$ . Die Methode wird im Grossen zu technischen Zwecken ausgeführt. Um  $CaO$  völlig  $CO_2$ -frei zu erhalten, feuchtet man das erste Glühprodukt mit  $H_2O$  an und wiederholt die Operation. Die Vermeidung zu hoher T. ist namentlich bei Verwendung von unreinem  $CaCO_3$  (Fe, Al) wichtig, weil der Kalk bei zu starkem Feuer „todtgebrannt“ wird, d. h. unfähig wird, sich mit  $H_2O$  zu verbinden. Die Gründe für dieses eigenthümliche Verhalten sind noch nicht sicher festgestellt. Die Zersetzung des  $CaCO_3$  erfolgt nur dann vollständig, wenn ein anderes Gas vorhanden ist, in welches die frei gewordene  $CO_2$  diffundiren kann. Im gut bedeckten Tiegel oder in einer Atmosphäre von  $CO_2$  wird  $CaCO_3$  auch durch starkes Glühen nur unvollständig oder gar nicht zersetzt.

Metallisches Ca oxydirt sich an trockener Luft schon bei gewöhnlicher T., schneller in der Wärme zu  $CaO$  (Davy).

$Ca(NO_3)_2$  hinterlässt bei Glühen  $CaO$ , ebenso  $Ca(OH)_2$  (Jacquelin, A. ch. [3] 32. 204).

Eigenschaften. Amorph, weiss und weich, unschmelzbar, nicht flüchtig. Kryst. in Würfeln mit glänzenden Flächen (Brügelmann, P. A. [2] 2. 466; 4. 277). SG. 3,08 bei 4° im Vakuum (Royer und Dumas), 3,1605 (Karsten), 3,18 (Boullay), 3,2 (Richter), kryst. 3,251 (Brügelmann). Starke Base, bläut Lackmus, wirkt ätzend, zieht an der Luft  $H_2O$  und  $CO_2$  an, verbindet sich mit P, S,  $CS_2$ , Cl

in hoher T., wird durch C im Knallgasgebläse reduziert (Deville und Debray, A. ch. [2] 56. 385), strahlt im Knallgasgebläse blendendes Licht aus, phosphorescirt im Vakuum lebhaft orange-gelb (Crookes, Proc. R. Soc. 32. 208), Verhalten gegen trockenes Cl Velez (Soc. Ch. Ind. 1. 1), nimmt beim Glühen 0,5 Mol.  $\text{CO}_2$  auf; neutrales  $\text{CaCO}_3$  bildet sich nicht, auch wenn Einleitung von  $\text{CO}_2$  lange fortgesetzt wird (Raoult, C. r. 92. 189).

### Calciumhydroxyd.

Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

$\text{Ca(OH)}_2$ ; MG. 73,83; 100 Thle. enthalten 54,05 Ca,  
42,25 O, 3,70 H.

**Darstellung.** Der gebrannte Kalk  $\text{CaO}$  verbindet sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  (etwa 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 2 Thle.  $\text{CaO}$ ), „löscht sich“, unter lebhafter Wärmeentwicklung, die genügend hoch ist, um Schiesspulver etc. zur Entzündung zu bringen. Sogar bei Kühlung (Verwendung von Eis zum Löschen) kann die T. bis  $100^\circ$  steigen. Es entsteht ein weisses Pulver,  $\text{Ca(OH)}_2$  „gelöschter Kalk“. Im Volta'schen Lichtbogen gewinnt man  $\text{Ca(OH)}_2$  in Kryst., wenn am + Pol  $\text{Ca(NO}_3)_2$ , am – Pol  $\text{H}_2\text{O}$  in Asbestgefässen geglüht werden. Die Kryst. entstehen am – Pol (Chompré und Riffault, Gilb. 28. 117). Aus Lsgn. von Ca-Salzen erhält man  $\text{Ca(OH)}_2$  durch Fälln mit Alkali (Wittstein, Rep. Pharm. 1. 182; Pelouze, C. r. 33. 53).

**Eigenschaften.** Weisses, amorphes Pulver, SG. 2,078 (Filhol). Die, wie angegeben, aus  $\text{Ca(NO}_3)_2$  oder durch Verdunsten von Kalkwasser über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Gay-Lussac, A. ch. 1. 334), sowie durch Erhitzen der bei  $0^\circ$  ges. Lsg. auf  $100^\circ$  (G. Rose, A. B. 1860. 582; Phillips) erhaltenen Kryst. stellen regelmässige sechsseitige Säulen oder Tafeln (Gay-Lussac) dar, die nach G. Rose mit Brucit isomorph zu sein scheinen.

Hygroskopisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. In mit Wasserdampf ges. Luft werden zwischen  $15$  und  $16^\circ$  6,17 % (H. Knapp, D. 211. 461), nach Richters und Juncker (D. 212. 339) 1,15 %  $\text{H}_2\text{O}$  absorbirt. Ferner wird  $\text{CO}_2$  aus der Luft aufgenommen, weshalb Lsgn. von  $\text{Ca(OH)}_2$  an der Luft trübe werden. Die Lsg. von  $\text{Ca(OH)}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  heisst Kalkwasser.

1 Thl. Kalk löst sich

bei $0^\circ$	in	656 Thln. $\text{H}_2\text{O}$ (Phillips)	
13	785	„	(Pavesi und Rotondi)
18	780	„	(Bineau)
19,5	806	„	} (Pavesi und Rotondi, B. 7. 817)
23	814	„	
54,4	972	„	(Dalton)
15,6	778	„	} (Dalton, Syst. 2. 331)
100	1270	„	
15,6	752	„	} (Phillips, Ann. Phil. 17. 107)
100	1280	„	



bei 15,6° in 731 Thln. H <sub>2</sub> O	}	(Wittstein, Rep. Pharm. 1. 182)
" 100 " 1330 " "		
" 15,6 " 741 " "	}	(Tichborne, Bl. [2] 17. 24)
" 100 " 1340 " "		
" 15,6 " — " "	}	Bineau, A. ch. [3] 51. 290)
" 100 " 1500 " "		

Die Versuche von Wittstein bei 100° ergaben keine sicheren Werthe, es waren 1495, 1570, 1311 Thle. H<sub>2</sub>O von 100° in drei Versuchen zur Lsg. erforderlich (Ph. C. 1849. 189). Nach Lamy (C. r. 86. 333) ist die Löslichkeit des Kalkes in H<sub>2</sub>O

	Thle. Kalk (CaO) aus		
	Nitrat	Marmor	Hydrat
0°	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,344
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Nach Maben (Pharm. J. Transact. [3] 14. 505) bei

	Thle. H <sub>2</sub> O auf 1 CaO	Thle. H <sub>2</sub> O auf 100 CaO		Thle. H <sub>2</sub> O auf 1 CaO	Thle. H <sub>2</sub> O auf 100 CaO
0°	759	0,131	60°	1136	0,088
10	770	0,129	70	1235	0,030
20	791	0,126	80	1362	0,073
30	862	0,116	90	1579	0,063
40	932	0,107	99	1650	0,060
50	1019	0,098			

Mischungen von Kalkwasser mit Ca(OH)<sub>2</sub> heissen je nach der Menge des letzteren Kalkbrei, Kalkmilch.

Unlös. in Natron- und Kalilauge (Wittstein, Pelouze), 1%ige Kalilauge löst nur 0,00002 CaO. Wlös. in NH<sub>3</sub>-Flüss. Lösl. in NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., auf 1 Mol. Ca(OH)<sub>2</sub> 2 Mol. NH<sub>4</sub>Cl. Leichter lösl. wie in H<sub>2</sub>O in Lsgn. von NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> (Karsten, Philos. Chem. Berlin 1843. 175). Llösl. in Zuckerlsgn., sowie in Glycerin.

Bildungswärme 13600 cal. pro Molekül (H<sub>2</sub>O fest) (Berthelot, C. r. 77. 24). Verbindungswärme 150,1, berechnet 150,6 (Tommasi, C. r. 98. 812). Starke Base, bläut Lackmus, verliert bei Rothglut H<sub>2</sub>O und hinterlässt CaO. Fast unschmelzbar.

Mit Säuren bildet es die Calciumsalze. Diese sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Aus konz. Lsgn. fällt konz. Natronlauge Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> fällt die Lsgn. nicht. Kohlensaure Alkalien fällen CaCO<sub>3</sub>, phosphorsaures Natron fällt aus neutralen oder alkalischen Lsgn. phosphorsauren Kalk. Dichromsaures Kali und Kieselflussssäure

fallen die Lsgn. nicht.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt verd. Lsgn. nicht. Aus konz. wird körniger Gyps gefällt, der in  $\text{NaCl}$  und  $\text{HNO}_3$  lösl. ist. Aus verd., mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lsgn. wird Gyps durch Alk. gefällt. Ammoniumoxalat fällt aus den verdünntesten Lsgn. Calciumoxalat, besonders aus ammoniakalischen Lsgn. In stärkeren Säuren, nicht in Essigsäure und Oxalsäure ist der Niederschlag lösl. Ca-Salze mit nicht feuerbeständigen Säuren färben die Weingeistflamme gelbroth. Salze mit feuerbeständigen Säuren ebenso nach Befeuchten mit etwas konz.  $\text{HCl}$ .

Verwendung. Zur Darstellung von Alkalien,  $\text{NH}_3$ -Flüss., Chlorkalk, in der Gerberei, in der Fettindustrie. Diese Verwendungsarten beruhen auf den basischen Eigenschaften des Kalkes, der die billigste Base ist. Ferner wird der Kalk in der Bautechnik zur Mörtelbereitung benutzt und findet auch in der Zuckerindustrie bei der Scheidung und Verarbeitung der Melassen Verwendung. Kalkwasser dient zum Nachweis von  $\text{CO}_2$  und als Arzneimittel.

**Calciumsuperoxyd**  $\text{CaO}_2$ . Eine weitere Oxydation des  $\text{CaO}$  ist weder durch Glühen im O-Strom, noch durch Schmelzen mit  $\text{KClO}_3$  zu ermöglichen (Brodie, Conroy, Soc. Ch. Ind. [2] 11. 808). Es gelingt aber, durch Erhitzen von völlig Fe-freiem  $\text{CaCO}_3$  auf schwache Rothglut im O-Strom  $\text{CaO}_2$  zu erhalten. Die Umwandlung des  $\text{CaO}$  in  $\text{CaO}_2$  erfolgt jedoch nicht quantitativ. Durch Versetzen von Kalkwasser mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht ein Hydrat des  $\text{CaO}_2$  von der Zusammensetzung  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Thénard, A. ch. 8. 313). Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von  $\text{NaO}_2$  auf Kalkwasser (Conroy, Soc. Ch. Ind. [2] 11. 808). Isomorph mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $130^\circ$  entweicht das  $\text{H}_2\text{O}$  und es bleibt reines  $\text{CaO}_2$  zurück (Schöne, B. 6. 1172). Dasselbe ist ein weisses Pulver, das bei Rothglut die Hälfte seines O verliert. Verbindet sich mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer unbeständigen Verbindung (Schöne, A. ch. 192. 257).

## Calcium und Chlor.

### Calciumchlorid.

#### Chlorcalcium.

$\text{CaCl}_2$ ; MG. 110,65; 100 Thle. enthalten 36,06 Ca, 63,94 Cl.

Vorkommen. Im Tachhydrit  $2\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , in Mineralwässern von Soden, Wiesbaden, Kreuznach, Homburg v. d. Höhe, Dürkheim etc., im Meerwasser, ferner in der Ackererde (Schlössing, C. r. 73. 1326).

Bildung und Darstellung. Aus Ca und Cl. Beim Erhitzen von  $\text{CaO}$  im Cl-Strom wird Cl unter Freiwerden von 0,5 Vol. O und unter Feuererscheinung absorbiert (Gay-Lussac und Thénard, Rech.



2. 143: Weber, P. 112. 612). Erh.  $\text{CaO}$  absorbiert trockenen  $\text{HCl}$  unter Wärmeentwicklung, aber ohne Feuererscheinung (Petzold). Bei genügender Abkühlung und so hohem Druck, dass wasserfreier  $\text{HCl}$  zu einer Flüss. kondensiert wird, tritt jedoch zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{HCl}$  keine Reaktion ein (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541).  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  lösen sich in wässriger  $\text{HCl}$ , es entsteht eine Lsg. von  $\text{CaCl}_2$ . Diese Methode dient zur technischen Gewinnung. Man trägt  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{HCl}$ , die keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten darf, ein, bis fast die gesamte Säure neutralisirt ist, fügt einen schwachen Ueberschuss von Chlorwasser hinzu, versetzt mit einem geringen Ueberschuss von Kalkmilch, lässt stehen, trennt die Flüss. von dem Bodensatz und neutralisirt mit reiner, Fe-freier  $\text{HCl}$ . In der Technik wird als Ausgangsmaterial meist der bei der  $\text{NH}_3$ -Gewinnung verbleibende Rückstand benutzt. Derselbe rührt aus der Zersetzung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{Ca(OH)}_2$  her und besteht aus  $\text{CaCl}_2$  neben  $\text{Ca(OH)}_2$ . Die mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhaltene alkalische Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  wird mit  $\text{HCl}$  neutralisirt und zur Trockne gebracht. Rein gewinnt man  $\text{CaCl}_2$  aus Marmor und  $\text{HCl}$ . Die erhaltene Lsg. wird in zwei Portionen mit Ammoniumkarbonat gefällt. Die zweite Hälfte des  $\text{CaCO}_3$  wird in das Nitrat übergeführt und dasselbe in Alk. gelöst. Das Filtr. wird von Alk. befreit und der Rückstand nach Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  mit Ammoniumkarbonat gefällt. Das gewonnene  $\text{CaCO}_3$  wird wieder in  $\text{HCl}$  gelöst (Kirchhoff und Bunsen, P. 110. 162).

Eigenschaften. Hexagonale, sechsseitige Säulen mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. Min. [5] 9. 3). SG. 1,635 (Filhol), 1,701 bei  $17,1^\circ$  (Favre und Valson), 1,654 bei  $4^\circ$  (Schröder). S.  $29^\circ$  (H. Kopp),  $28,5$  (Person),  $34^\circ$  (Mulieretz),  $29,53$  (Hammerl, A. W. [2] 78. 59),  $28^\circ$  (Tilden, Soc. Ch. Ind. 1884. 45. 409). Vol. der geschmolzenen Verbindung 1,118 bei  $29^\circ$  (Kopp, A. P. 93. 129). Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht beim Trocknen über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Bonsdorff). Im Vakuum entweichen 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , während 2 Mol. fester gebunden sind (Graham, A. P. 29. 31). Das Gleiche ist bei  $200^\circ$  der Fall (Al. Mitscherlich). In trockener Luft soll es bei gewöhnlicher T. 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, das letzte Molekül entweicht bei  $80^\circ$  (Dibbits, A. neerland. 13. 478). Nach A. Weber (B. 1882. 2316) wird  $\text{CaCl}_2$  bei  $200^\circ$  vollständig entwässert und verliert nicht nur 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Kälteerzeugung. Beim Lösen von 25 Thln. in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $10,8^\circ$  fällt die T. auf  $12,4^\circ$ . Lösungswärme ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) =  $-3258$  cal. (Rüdorff, B. 2. 68). Beim Mischen von 1 Mol.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 8,45 Mol. Schnee wurde eine T. von  $-54,9^\circ$  beobachtet.

$\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei  $15^\circ$  aus der 55%igen  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (Lefebvre), sowie durch wiederholtes Schmelzen der  $6\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden Verbindung (Hammerl, A. W. [2] 72. 667).

Lescœur (C. r. 92. 1158) hat durch Bestimmung der Dissoziationsspannung die Existenz folgender Hydrate des  $\text{CaCl}_2$  wahrscheinlich gemacht:  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Annahme von de Coppel (A. ch. [4] 24. 519), dass in der wässrigen Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  ein höheres Hydrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  enthalten sei, wird hierdurch widerlegt. Durch Eindampfen einer Chlorcalciumlsg. bis  $200^\circ$  entsteht das Hydrat  $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich). Erh. man

kryst.  $\text{CaCl}_2$  über  $200^\circ$ , so wird es wasserfrei und liefert nach dem Schmelzen eine poröse, in reinem Zustande weisse Masse. Nach Bakhuis-Roozeboom (R. 1889. 8. 1) existirt ausser den Hydraten mit 6, 4 und  $2\text{H}_2\text{O}$  auch das Hydrat  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das Hydrat mit  $6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Abkühlen einer Lsg. von 102,7 Thln.  $\text{CaCl}_2$  in  $100\text{H}_2\text{O}$  erhalten; es schmilzt bei  $30^\circ$ . Existirt auch in Lsgn. mit höherem  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt, kann aber aus denselben nur nach Zusatz eines Krystalls abgeschieden werden. Das Hydrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird durch Abkühlung der Lsg. von 103 bis 127  $\text{CaCl}_2$  in  $100\text{H}_2\text{O}$  auf 18 bis  $38^\circ$  erhalten. Existirt in einer stabilen  $\alpha$ -Modifikation und einer labilen  $\beta$ -Modifikation, welche grössere Löslichkeit besitzt, als die  $\alpha$ -Verbindung. Die  $\beta$ -Modifikation geht bei  $30^\circ$ , die  $\alpha$ -Modifikation bei  $45^\circ$  in  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  über. Dieses Hydrat scheidet sich bei  $175^\circ$  bei einem Gehalt von 275 Thln.  $\text{CaCl}_2$  in  $100\text{H}_2\text{O}$  ab. Bei noch höherer T. scheidet sich  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab. Die  $\text{CaCl}_2$ -Lsgn. zeigen verschiedene Uebersättigungserscheinungen besonders zwischen  $30$  und  $45^\circ$ .

SG. des wasserfreien  $\text{CaCl}_2$  2,24 (Filhol), 2,205 bei  $0^\circ$ , 2,12 beim S. (Quincke, P. 138. 141), 2,16 bei  $27^\circ$  (Favre und Valson).

S.  $723^\circ$  (Carnelley).

Die Lsg. des kryst.  $\text{CaCl}_2$  enthält nach Hammerl (A. W. [2] 72. 287):

	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$-22^\circ$	32,24 $\frac{0}{0}$	63,61 $\frac{0}{0}$
0	36,91	72,82
+ 7,39	38,77	76,49
+13,86	41,03	80,95
+19,35	42,50	83,85
+23,46	44,15	87,11
+24,47	45,33	89,44
+27,71	46,30	91,35
+29,53	50,67	99,97

Nach Tilden (Soc. Ch. Ind. 1884. 45) beträgt das Gewicht des kryst. Salzes in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$  165,7, bei  $40^\circ$  7141,0. Etard stellte (C. r. 98. 993, 1276, 1432) für die Löslichkeit des kryst. Salzes die Formeln auf: Zwischen  $-18$  bis  $+6^\circ$   $s = 32 + 0,2148 t$ , zwischen  $50$  und  $70^\circ$   $s = 54,5 + 0,0755 t$ . Nach Kremers (P. A. 99. 444; 103. 65) ist 1 Thl. wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  bei  $10^\circ$  in 1,58 Thln., bei  $40^\circ$  in 0,83 Thln., bei  $60^\circ$  in 0,72 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

0	5	10	15	20	25	30	33	$35^\circ$
49,6	54	60	66	74	82	93	100	104 Thle. $\text{CaCl}_2$
40	50	60	70	80	90	95	99	$99^\circ$
110	120	129	136	142	147	151	154	Thle. $\text{CaCl}_2$

(Mulder, Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864. 105).



SG. und Gehalt von  $\text{CaCl}_2$ -Lsgn. bei  $18,3^\circ$  (Schiff).

SG.	$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ %	$\text{CaCl}_2$ %	SG.	$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ %	$\text{CaCl}_2$ %
1,0039	1	0,507	1,1575	36	18,245
1,0079	2	1,014	1,1622	37	18,752
1,0119	3	1,521	1,1671	38	19,259
1,0159	4	2,028	1,1719	39	19,766
1,0200	5	2,534	1,1768	40	20,272
1,0241	6	3,041	1,1816	41	20,779
1,0282	7	3,548	1,1865	42	21,286
1,0323	8	4,055	1,1914	43	21,793
1,0365	9	4,562	1,1963	44	22,300
1,0407	10	5,068	1,2012	45	22,806
1,0449	11	5,575	1,2062	46	23,313
1,0491	12	6,082	1,2112	47	23,820
1,0534	13	6,587	1,2162	48	24,327
1,0577	14	7,096	1,2212	49	24,834
1,0619	15	7,601	1,2262	50	25,340
1,0663	16	8,107	1,2312	51	25,847
1,0706	17	8,611	1,2363	52	26,354
1,0750	18	9,121	1,2414	53	26,861
1,0794	19	9,625	1,2465	54	27,368
1,0838	20	10,136	1,2516	55	27,874
1,0882	21	10,643	1,2567	56	28,381
1,0927	22	11,150	1,2618	57	28,888
1,0972	23	11,657	1,2669	58	29,395
1,1017	24	12,164	1,2721	59	29,902
1,1062	25	12,670	1,2773	60	30,408
1,1107	26	13,177	1,2825	61	30,915
1,1153	27	13,684	1,2877	62	31,422
1,1199	28	14,191	1,2929	63	31,929
1,1246	29	14,698	1,2981	64	32,436
1,1292	30	15,204	1,3034	65	32,942
1,1339	31	15,711	1,3087	66	33,449
1,1386	32	16,218	1,3140	67	33,956
1,1433	33	16,725	1,3193	68	34,463
1,1480	34	17,232	1,3246	69	34,970
1,1527	35	17,738	1,3300	70	35,476

SG. der Lsgn. nach Gerlach (Fr. S. 251) bei  $15^\circ$  und einem Gehalte an wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  von

1%	1,0085	25%	1,2337
3	1,0426	30	1,2879
10	1,0870	35	1,3434
15	1,1336	40,66	1,4110
20	1,1822		

Die Tensionsmaxima der Lsgn. sind nach Lescoeur (C. r. 92 1158) ( $\lambda$  = Tensionsmaxima bei  $100^\circ$  in mm Hg.  $\rho$  = Gewicht des  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ):

$\text{CaCl}_2 + x\text{H}_2\text{O}$	$\lambda$	$\rho$	flüssig
$\text{CaCl}_2 + 31,58 \text{H}_2\text{O}$	740	16,15	
$\text{CaCl}_2 + 13,78 \text{H}_2\text{O}$	380	137,4	
$\text{CaCl}_2 + 9,90 \text{H}_2\text{O}$	433	307,6	
$\text{CaCl}_2 + 3,40 \text{H}_2\text{O}$	364,3	357,2	

$\text{CaCl}_2 + n \text{H}_2\text{O}$	$h$	
$\text{CaCl}_2 + 5,25 \text{H}_2\text{O}$	204	fest
$\text{CaCl}_2 + 4,38 \text{H}_2\text{O}$	133	
$\text{CaCl}_2 + 4,04 \text{H}_2\text{O}$	132	
$\text{CaCl}_2 + 3,95 \text{H}_2\text{O}$	134	
$\text{CaCl}_2 + 3,12 \text{H}_2\text{O}$	133	
$\text{CaCl}_2 + 2,09 \text{H}_2\text{O}$	132	
$\text{CaCl}_2 + 1,99 \text{H}_2\text{O}$	60	
$\text{CaCl}_2 + 1,03 \text{H}_2\text{O}$	59	Die Tension stellt sich nur sehr langsam her, die Bestimmungen sind daher unsicher.
$\text{CaCl}_2 + 0,87 \text{H}_2\text{O}$	26	
$\text{CaCl}_2 + 0,46 \text{H}_2\text{O}$	14	

Die Tensionen vermindern sich mit abnehmendem  $n$  bis auf  $4\text{H}_2\text{O}$ , von 4 bis  $2\text{H}_2\text{O}$  bleibt die Tension fast konstant auf 132. In dem Zeitpunkt, wo  $n=2$  wird, vermindert sich die Tension plötzlich um mehr als die Hälfte, um dann für alle Werthe zwischen 2 und 1 wieder konstant zu werden. Bei weniger als  $1\text{H}_2\text{O}$  tritt dann wieder eine rasche Abnahme der Tension ein. Tension von

	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
bei $35,5^\circ$	4	8,5 mm
" 65	13	32 "
" 78	24	57 "
" 100	60	132 "
" 129	175	— "

Bei  $129^\circ$  ist  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  keine chemische Verbindung mehr. Ges. Lsg. siedet bei  $180^\circ$  (Rüdorff, B. 2. 68). Sied. der Lsgn. bei verschiedener Konzentration nach Legrand:

44,0	58,6	73,6	104,6	136,3	178,2	212,1	276,1	325,0 % $\text{CaCl}_2$
100	115	120	130	140	152	160	172	179,5 Sied.

Wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  löst sich unter bedeutender Wärmeentwicklung, pro Molekül  $\text{CaCl}_2$  werden 18,106 Cal. frei.

$\text{CaCl}_2$  löst sich in absolutem Alk. 10 Thle.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  lösen bei  $86^\circ$  7 Thle.  $\text{CaCl}_2$ . Ebenso löst sich  $\text{CaCl}_2$  in Isobutyl- und Gährungsamylalkohol. Es entstehen hierbei Molekularverbindungen  $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$  (Heindl, A. W. [2] 83. 533).

In  $\text{HCl}$  ist  $\text{CaCl}_2$  weniger lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeit nimmt regelmässig mit zunehmendem  $\text{HCl}$ -Gehalt ab, ist grösser in der Hitze als in der Kälte, aber immerhin noch selbst in mit  $\text{HCl}$  ges. Lsgn. bedeutend. Aus den konz. Lsgn. scheiden sich kryst. Hydrate ab, mit weniger Krystallwasser als die aus reinem  $\text{H}_2\text{O}$  entstehenden Kryst. Bei  $12^\circ$  ges.  $\text{HCl}$  löst 27 %  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ditte, C. r. 92. 242).

Unlös. in flüss.  $\text{CO}_2$  (Caillietet, C. r. 75. 1271). 1 % kryst.  $\text{CaCl}_2$  erniedrigt den Gefrierpunkt der Lsg. um  $0,227^\circ$  (Rüdorff, P. 114. 63). Wässerige Lsgn. von  $\text{CaCl}_2$  zeigen keine Doppelbrechung (Kundt, A. ch. [2] 13. 110). Isotonischer Koeffizient 4,3 (de Vries, R. 3. 20).

Spez. Wärme der Lsgn.:  $\text{CaCl}_2 + n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Wn} = 75 + 18(n - 6)$  (Pagliani, A. Ph. Beibl. 6. 16).

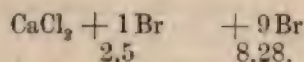


Lösungswärme von  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen bei  $17,91^\circ$ .

$\text{CaCl}_2$ mit	$\text{CaCl}_2$ %	Lösungswärme von 100 g in einer unendlichen Quantität $\text{H}_2\text{O}$	Lösungswärme eines Grammmolekularverhält- nisses der Lsg. in einer un- endlichen Quantität $\text{H}_2\text{O}$
6 $\text{H}_2\text{O}$	50,661	3050	6662
7 "	46,812	2315	5472
8 "	43,507	1748	4446
9 "	40,637	1363	3711
10 "	38,153	1068	3097
15 "	28,662	458	1768
20 "	23,550	301	1414
50 "	10,970	90,6	917
100 "	5,803	40,5	772
200 "	2,998	18,1	690
1500 "	0,409	1,27	344
3500 "	0,176	0,30	189

(Pickering, Ber. 1894. 67).

Geschmolzenes  $\text{CaCl}_2$  reagiert alkalisch, wenn nicht beim Schmelzen etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugesetzt wurde. 100 Thle. absorbieren 119 Thle.  $\text{NH}_3$ , der entstandene Körper ist vielleicht  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ . Auch die Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  absorbiert sehr reichlich  $\text{NH}_3$ .  $\text{CaCl}_2$  wird durch Wasserdampf zerlegt. Ebenso durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Piccard, Schweiz. polyt. Z. 11. 83), durch Essigsäure (Buchn. Repert. 14. 489). Es setzt sich mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  um (Rosenstiehl, Mulhous. Soc. Bull. 40. 134), sowie mit  $\text{BaCO}_3$  (Karsten, Salinenkunde 2. 274),  $\text{SrSO}_4$  (Ullik, A. W. 1868), mit  $\text{CaS}$  (Lunge, D. 243. 157), mit  $\text{KNO}_3$  (Enklaar, A. neerland. 17. 232). Wird durch Br zersetzt. Setzt sich mit Magnesiumhydrokarbonat  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  glatt in  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  um (Borsche Brunjes, D.R.P. Nr. 46727). Bei 400 bis  $450^\circ$  wird die Cl-Menge durch Br verdrängt:



Bei der Elektrolyse entwickelt sich Cl und es entstehen Hypochlorite und Chlorite (Lidow und Tichornikow, Bl. [2] 38. 552).

Anwendung. Zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen, zu feuerfesten Anstrichen, zum Konservieren von Steinmassen, zum Besprengen von Strassen, um den Staub zu tilgen, zur Darstellung von Steinbühler Gelb, in der Appretur, in Alizarin- und Zuckerfabriken, zur Darstellung von Chlorbaryum, Annaline, zu Kältemischungen etc. Soll zur Reinigung des Leuchtgases dienen (Roustan, D.R.P. Nr. 46135).

**Calciumoxychlorid**, Basisches Chlorcalcium  $\text{Ca}_2\text{CO}_3\text{H} + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Glühen von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{CaO}$  (Smith, A. Ph. 159. 84). Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{HCl}$ -Gas entsteht eine harte Masse, die wahrscheinlich Calciumoxychlorid enthält (Göppner, D. 209. 204). Entsteht durch Kochen von  $\text{CaCl}_2$  mit Kalkwasser (Rose, Schw. 29. 155; P. 93. 612). Feine Nadeln, durch  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. zersetzlich. Rose nimmt die Formel  $2\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , Grimshaw (Ch. N. 30. 280) die Formel

$3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  an. Letzterer schreibt der Verbindung die Konstitution  $\begin{matrix} \text{Ca(OH)}_2 \\ \text{CaCl} \end{matrix} > \text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$  zu. Bildungswärme:  $\text{CaCl}_2$  (fest) +  $3\text{CaO}$  (fest) +  $16\text{H}_2\text{O}$  (flüss.) = + 92000 cal. (André, A. ch. [6] 3. 126).

**Calciumhypochlorit**  $\text{Ca(OCl)}_2$ . Man bringt einen wässerigen Auszug von Chlorkalk in einer Kältemischung zum Gefrieren und thaut das erhaltene Eis auf dem Filter auf (Kingzett, Soc. Ch. Ind. [2] 13. 404). Die Existenz der Verbindung ist von Troost und Lunge (Ch. N. 46. 148) bestätigt. Kryst. mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in federförmigen Kryst. (Kingzett l. c.; Ch. N. 46. 120).

### Chlorkalk.

Als Chlorkalk bezeichnet man das Einwirkungsprodukt von Cl auf festes  $\text{Ca(OH)}_2$ . Es gelingt nicht, durch Einwirkung von Cl auf  $\text{Ca(OH)}_2$  alles  $\text{Ca(OH)}_2$  in eine bleichende Verbindung überzuführen, vielmehr bleibt stets ein Theil unangegriffen (Lunge und Schaeppi, D. 237. 63). Die grösste Menge von „wirksamem“ Cl, die in einem Chlorkalk enthalten sein kann, beträgt 44%. Der Gehalt an wirksamem Cl ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Selbst unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen kann ein verschiedener Cl-Gehalt vorkommen, was vielleicht durch Strukturverschiedenheiten des Kalkes durch Brennen, Löschen etc. erklärt werden kann.  $\text{CaO}$  vermag nicht Cl zu absorbiren, wohl aber eine Mischung von  $\text{CaO}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  (Kopfer, A. 177. 314; Stahlschmidt, D. 221. 243; Lunge und Schaeppi). Wenn hiernach die Behauptung von Graham, Merz (D. 153. 358), Fricke und Reimer (D. 192. 297), dass völlig wasserfreies  $\text{Ca(OH)}_2$  keinen Chlorkalk liefert, auch unrichtig ist, so hat sich jedenfalls ein bemerkenswerther Einfluss des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes auf den Chlorirungsprocess gezeigt. Der stärkste Chlorkalk wird bei einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte des  $\text{Ca}_2(\text{OH})_2$  von 2 bis 4% erhalten bei Verwendung von trockenem Cl. Ist das Cl-Gas selbst feucht, so darf der Kalk nur 1%  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Lunge und Schaeppi fanden folgende Beziehungen zwischen dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte und der Aufnahme von Cl:

$\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des benutzten Kalkes; $\text{Ca(OH)}_2 = 24,33$ Proz. $\text{H}_2\text{O}$	Gehalt des Chlorkalkes an wirk- samem Cl	$\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des benutzten Kalkes; $\text{Ca(OH)}_2 = 24,33$ Proz. $\text{H}_2\text{O}$	Gehalt des Chlorkalkes an wirk- samem Cl
6,5	9,06	26,0	40,89
13,6	32,34	27,8	43,13
13,6	33,34	28,2	40,36
17,6	37,38	30,1	38,78
21,6	38,82	31,8	36,85
24,0	40,71		

Auch die T. ist von Einfluss. Am besten ist nach Gmelin 18° (entschieden unrichtig), Hurter 40°, Bobierre 50°, Scheurer-Kestner 55°. Lunge und Schaeppi fanden bei Benutzung von feuchtem Cl folgende Werthe:



T.	Wirksames Cl	T.	Wirksames Cl
-17°	2,3	+40°	41,18
0	19,88	+45	40,50
+7	33,24	+50	41,52
+21	35,50	+60	39,40
+25	39,50	+90	4,26
+30	40,10		

**Eigenschaften.** Weisses Pulver, weniger hygroskopisch als  $\text{CaCl}_2$ . In 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes lösl. Mit Säuren, auch  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  wird Cl frei. Wird von  $\text{NH}_3$  völlig zersetzt (s. u.). Gewisse Metalloxyde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ) machen O frei (Mitscherlich, Böttger, J. pr. 95. 309; Fleitmann, A. 134. 64). Bei 100° unzersetzbar, beim Glühen entsteht O (Dewille und Debray). Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  zerlegt, nicht aber durch Alk. Beim Kochen der Lsg. entweicht O,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  entsteht nur in geringer Menge (Lunge, Soc. Ch. Ind. 4. 722). Mit  $\text{NaHCO}_3$  gekocht gibt die Lsg.  $\text{CO}_2$  und O. Die zunächst entstandene freie  $\text{HClO}$  (nach:  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{NaHCO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{NaOCl} + \text{HClO}$ ) zerfällt in O und  $\text{HCl}$ . Letzteres zersetzt  $\text{NaHCO}_3$  (Austen, Am. 11. 80).

**Konstitution.** Millon und Muspratt fassten den Chlorkalk als ein Calciumoxychlorid auf. Berzelius hielt den Chlorkalk für das Calciumsalz der Chlorigen Säure, eine Anschauung, die von Gay-Lussac nach der von Balard gemachten Entdeckung der Unterchlorigen Säure entsprechend modifiziert wurde, indem er die Anwesenheit des unterchlorigsauren statt chlorigsauren Calciums annahm. Gay-Lussac stellte folgende Formel für die Bildung des Chlorkalks auf (A. ch. [3] 5. 273):  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gegen diese Annahme kann angeführt werden, dass bedeutend weniger  $\text{CaCl}_2$  im Chlorkalk vorhanden ist, als dieser Bildungsgleichung entspricht. Ein Chlorkalk mit so bedeutendem  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt müsste ausserordentlich hygroskopisch sein, was thatsächlich nicht der Fall ist. Fresenius war (A. 118. 317) der Erste, welcher auf diesen Umstand aufmerksam machte und ebenso die Unmöglichkeit, alles  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Chlorkalk überzuführen, berücksichtigte. Um diese Beobachtungen zu erklären, nahm Fresenius die Anwesenheit eines Calciumoxychlorides im Chlorkalk neben Calciumhypochlorit an:  $4\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CaO} = 4\text{H}_2\text{O}$ . Diese Annahme, von der Fresenius selbst zurückgekommen zu sein scheint, wurde von dem Augenblick an hinfällig, als es gelang, Chlorkalk mit mehr als 32% wirksamem Cl, der höchsten nach der Formel von Fresenius zulässigen Menge, herzustellen. Später gelang es auch, ein Calciumoxychlorid (Bolley) zu gewinnen. Dasselbe wird aber bei Cl-Ueberschuss in Calciumhypochlorit übergeführt. Odling nahm die Formel  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  (Manual 1. 56)

an. Stahlschmidt wies (B. 8) namentlich auf das stete Vorkommen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hin und nahm zur Erklärung desselben ein basisches unterchlorigsaures Calcium  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$  an. Die Bildung des Chlorkalks

entspricht dann der Gleichung  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{Ca}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Lunge, der eine Zeit lang diese Formel für die beste Erklärung der Bildung des Chlorkalks annahm, gab diese Ansicht (l. c.) auf, weil nach derselben nur ein Gehalt von 39% wirksamem Cl möglich ist, während Chlorkalk mit 44% existirt. Lunge und Schaeppi traten deshalb für die Odling'sche Formel ein und nahmen im Chlorkalk die Verbindung  $2\text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an. Das unzersetzte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dessen Menge wechselt, ist mechanisch beigemengt. Die Bildung des Chlorkalks wäre hiernach als eine der begrenzten Reaktionen aufzufassen. Die Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2$  ist deshalb nicht anzunehmen, weil alles Cl, auch das nicht wirksame, durch  $\text{CO}_2$  ausgetrieben werden kann. Auch Trant O'Shea trat (Soc. Ch. Ind. 43. 410) für die Odling'sche Formel ein. Behandelt man Chlorkalk mit Alk., so zeigt sich, dass auf 1 CaO im Ganzen 2 Cl vorhanden sind. Auf 1 CaO findet sich 1 wirksames Cl. Das wirksame Cl macht die Hälfte des überhaupt vorhandenen Cl aus. Dem Chlorkalk kann durch Alk. kein  $\text{CaCl}_2$  entzogen werden. Diese Thatsachen sprechen für Odling's Formel, sind dagegen mit Stahl Schmidt's Formel schwer vereinbar.

Dreyfuss dagegen glaubte einen Beweis für Stahl Schmidt's Formel in dem Verhalten des Chlorkalks gegen alkoholisches  $\text{NH}_3$  zu sehen (Bl. [2] 41. 600). Nach Dreyfuss ist der Chlorkalk  $2\text{Ca}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} + \text{CaCl}_2 + 2\text{HO}$ . Dreyfuss behandelt festen Chlorkalk mit  $\text{NH}_3$ -Flüss. und Alk., erh. zum Kochen und bestimmt die im Alk. gelöste CaO-Menge. Dann wird Chlorkalk geschmolzen. Die Hälfte des nutzbaren Kalkes soll bei diesen Operationen als  $\text{CaCl}_2$  in Lsg. gehen, die andere Hälfte als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Rückstand bleiben. Die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Chlorkalk wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: 1.  $4\text{CaHCO}_3 + 2\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$ . Die Zersetzung beim Schmelzen entspricht der Gleichung 2:  $4\text{CaHClO}_2 + 2\text{CaCl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{CaCl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ . Die analytischen Resultate sollen diesen Ansichten entsprechen. Dreyfuss bestreitet ausserdem, dass Alk. nicht dem Chlorkalk  $\text{CaCl}_2$  entzieht und dass  $\text{CO}_2$  alles Cl austreibt.

Lunge und Schoch halten (B. 20. 1474) diesen Ausführungen gegenüber die früheren Beweise zu Gunsten der Formel Odling's aufrecht. Vor allen Dingen machen sie auf Irrthümer in der Formulirung von Dreyfuss (die oben angegebenen Formeln sind von Lunge aus den von Dreyfuss nach der französischen Schreibweise aufgestellten Formeln umgeschrieben) aufmerksam. Beim Kochen von Chlorkalk mit  $\text{NH}_3$  muss das auf der rechten Seite der Gleichung 1. auftretende  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zersetzt werden. Es müsste die Reaktion eintreten 3:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NH}_3 + 4\text{CaCl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Man müsste also nicht die Hälfte, sondern zwei Drittel des CaO als  $\text{CaCl}_2$  wiederfinden und es ist nicht möglich, dass bei der Behandlung von Chlorkalk mit  $\text{NH}_3$  die gleiche Kalkmenge entsteht wie beim Schmelzen, vorausgesetzt, dass die Reaktionen in dem von Dreyfuss angegebenen Sinne stattfinden. Die Behauptung, dass bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Chlorkalk O entwickelt und  $\text{NH}_3$  nicht angegriffen wird, wie aus Gleichung 3. gefolgert werden muss, ist



irrig. Es zeigt sich, dass bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  bedeutend mehr  $\text{CaO}$  in Lsg. geht, als nach Dreyfuss anzunehmen ist. Bei Anwendung absolut alkoholischer  $\text{NH}_3$ -Lsg. geht weniger als die Hälfte des nutzbaren Kalkes in Lsg. Die von Dreyfuss angegebene Methode ist unbrauchbar, namentlich wenn man, wie Dreyfuss, Alk. und  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Auch wässriges  $\text{NH}_3$  reagiert nicht im Sinne von Gleichung 1. und 3. Vielmehr findet, wie auch Kolb (A. ch. [4] 12. 269) angibt, die Reaktion:  $2\text{NH}_3 + 3\text{CaOCl}_2 = 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$  statt. Es entwickelt sich  $\text{N}$  und zwar in so reinem Zustande, dass die Reaktion zur Gewinnung von reinem  $\text{N}$  geeignet ist.

Nach Kraut (A. 214. 354; 219. 129) enthält Chlorkalk 4 At.  $\text{Cl}$  und 3 Mol.  $\text{CaO}$ . Er enthält gleiche Mol.  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , von denen ein Salz mit  $\text{CaO}$  zu einem basischen Salz verbunden ist. Diese Anschauung ist also der Stahlschmidt'schen Formel ziemlich ähnlich. Um die völlige Zersetzung des Chlorkalks durch  $\text{CO}_2$  zu erklären, wird angenommen, dass zunächst Unterchlorige Säure freigemacht wird und diese mit  $\text{CaCl}_2$  in Reaktion tritt:  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{Cl}_2$ .

Anwendung. Chlorkalk dient zum Bleichen, als fäulniswidriges Oxydations- und Desinfektionsmittel, zur Darstellung von  $\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ , Chloroform, Farbstoffen, in der Zeugdruckerei, als Arzneimittel etc.

**Calciumchlorat**  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ . Bildung und Darstellung. Man leitet  $\text{Cl}$  in kochende Kalkmilch. Es entsteht (Calvert, Soc. 3. 106) hierbei  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ , gemischt mit  $\text{CaCl}_2$ . Das Gemenge ist jedoch nicht zu trennen. Auf diese Weise kann also  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  nicht rein dargestellt werden, obgleich es, wie sicher nachgewiesen, in Lsg. vorhanden ist. — Man neutralisirt wässrige  $\text{HClO}_3$  mit  $\text{CaCO}_3$  (Wächter, J. pr. 30. 324). Aus Chlorkalk beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Einleiten von  $\text{Cl}$  (Lunge, Soc. Ch. Ind. 4. 722). Die Methode eignet sich nach obigen Angaben nicht zur Darstellung. Ohne Einleiten von  $\text{Cl}$  entsteht nur wenig  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ . Kryst. mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Säulen. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , an der Luft zerflüsslich, flösl. in Alk. Schmilzt bei  $100^\circ$  beim raschen Erhitzen, beim allmählichen Erhitzen findet kein Schmelzen, sondern in höherer T. nur Zersetzung unter Entwicklung von  $\text{O}$  statt. Die Zersetzung erfolgt jedoch nicht glatt, es bildet sich auch  $\text{Cl}$  und es bleibt neben  $\text{CaCl}_2$  auch  $\text{CaO}$  zurück (Wächter).

**Calciumperchlorat**  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  aus Ueberchlorsäure und Kalkhydrat. Die Lsg. gibt beim Verdampfen im Vakuum zerflüssliche, auch in Alk. lösl. Prismen.

## Calcium und Brom.

**Calciumbromid**, Bromcalcium  $\text{CaBr}_2$ ; MG. 199,43; 100 Thle. enthalten 20,01  $\text{Ca}$ , 79,99  $\text{Br}$ . Bildung und Darstellung. Aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Br}$  bei 400 bis  $450^\circ$  im Einschlussrohr. Die Reaktion ist unvollständig (Politzin, B. 1882. 918). — Aus  $\text{CaO}$  und  $\text{Br}$  beim Glühen. Die Reaktion erfolgt nicht bei niedriger T. — Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{SBr}_2$ . Man löst 20 Thle.  $\text{S}$  in 240  $\text{Br}$ . und giesst die Lsg. in

dünne Kalkmilch, die 140 Thle.  $\text{CaO}$  enthält. In die entfärbte Flüss. wird  $\text{CO}_2$  unter Kochen eingeleitet und das Filtr. von  $\text{CaCO}_3$  mit dem doppelten Vol. Alk. erh. Nachdem sich im Verlaufe von einigen Tagen  $\text{CaSO}_4$  abgeschieden hat, wird das Filtr. eingedampft (Faust, A. P. [2] 131. 216). — Aus  $\text{Ca}(\text{SO}_3)_2$  und Br (Wendler, W. J. 1863. 291). — Aus 200 Br, 16 P und 75  $\text{CaO}$ ; Ausbeute 230  $\text{CaBr}_2$  (Klein, A. 128. 237). — Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , P und Br. Die durch Einwirkung von 12,5 Thln. Br und 1 Thl. P in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  erhaltene Lsg. von HBr und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  neutralisirt. Das Filtr. wird eingedampft (Pettenkofer). — Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Br,  $\text{NH}_3$ . Beim Zusatz von Br zu einer Mischung von Kalkmilch und  $\text{NH}_3$ -Lsg. entweicht N (Stas, Atomgewichte 160). — Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Eisenbromidbromür.

Eigenschaften. Seideglänzende Nadeln. Amorphe, weisse, bitterschmeckende Masse (Löwig). SG. 3,32 (Bödeker). Nicht unzer-  
setzt in Glühhitze schmelzbar. Hygroskopisch. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei:

0	20	40	60	105°
125	143	213	278	312 Thle. $\text{CaBr}_2$

(Kremers, P. 103. 65).

SG. der Lsg. bei 19,5° und einem Gehalte von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50 Proz. $\text{CaBr}_2$
1,044	1,089	1,139	1,194	1,232	1,315	1,385	1,461	1,549	1,641

(Gerlach, Fr. 8. 285). SG. Salz + 100  $\text{H}_2\text{O}$  bei 15 bis 20° 1,088 (Mendelejeff, Ber. 1884. 155). Absorbirt  $\text{NH}_3$ . Wird durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt.

**Calciumbromat**  $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$  entsteht aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{HBrO}_3$  oder aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{HBrO}_3$  (Löwig). Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. 52. 98) monoklin, isomorph mit  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2$  (Marignac, A. Min. [5] 12. 65). SG. 3,329 (Topsoë). Löst sich in 1,1 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg). Bei 180° entweicht  $\text{H}_2\text{O}$ , bei höherer T. entsteht O und  $\text{CaBr}_2$  (Rammelsberg).

## Calcium und Jod.

**Calciumjodid**, Jodcalcium  $\text{CaJ}_2$ ; MG. 292,99; 100 Thle. enthalten 13,62 Ca, 86,38 J. Bildung und Darstellung. Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und HJ. Die Lsg. wird bei Luftabschluss zur Trockne gebracht (Gay-Lussac, Gilb. 49. 237). — Das aus 8  $\text{CaSO}_4$  und 3C erhaltene CaS wird in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt und J, so lange noch Entfärbung stattfindet, eingetragen. Nach Zusatz von Kalkmilch lässt man mehrere Stunden stehen, filtr. und dampft ein (Liës-Bodart und Jobin, A. ch. [3] 54. 363). — Aus  $\text{Ca}(\text{SO}_3)_2$  und J. — Aus J, P und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 1 Thl. amorpher P, 40  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 J. Die Lsg. wird mit Kalkwasser neutralisirt. — Aus J, Fe und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Eigenschaften. Kryst. in Blättern, wasserhaltig in Nadeln. Stark hygroskopisch. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

0	20	40	43	92°
192	204	228	286	435 Thle. $\text{CaJ}_2$

(Kremers, P. 103. 65).



SG. der Lsgn. bei 19,5° und einem Gehalte von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60 %
1,044	1,09	1,14	1,198	1,26	1,321	1,398	1,477	1,665	1,78	1,91

(Gerlach, Fr. 8. 585). Durch  $\text{CO}_2$  zersetzlich, löst J auf und scheint ein Perjodid mit demselben zu bilden.

**Calciumoxyjodid**  $\text{CaJ}_2 \cdot 3\text{CaO} + 16\text{H}_2\text{O}$  wird in langen Nadeln durch sechsständiges Erhitzen von CaO mit einer ges. Lsg. von  $\text{CaJ}_2$  im verschlossenen Gefäß auf 150° erhalten, auch durch Zusatz von CaO in kleinen Portionen zu einer siedenden konz. Lsg. von  $\text{CaJ}_2$  (Tassilly, Bl. [3] 9. 629).

**Jodkalk.** Bringt man J mit  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher T. zusammen, so bildet sich neben  $\text{CaJ}_2$  und  $\text{Ca(JO}_3)_2$  eine farblose, schwach riechende, bleichende Verbindung „Jodkalk“  $\text{CaOJ}_2$  oder  $\text{Ca(OJ)}_2 + \text{CaJ}_2$ . Nicht sehr beständig. Bei Lichtabschluss wird die Verbindung nur langsam verändert, schneller im Sonnenlicht und beim Erhitzen, wird aber selbst durch mehrständiges Kochen nur zur Hälfte zerstört (Lunge und Schoch, B. 1882. 1882).

**Calciumjodat**  $\text{Ca(JO}_3)_2$  kommt im Meerwasser vor (Sonstadt, Ch. N. 25. 196), wird dargestellt: 1. aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{HJO}_3$  (Millon, A. ch. [3] 9. 413); 2. aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KJO}_3$  (Rammelsberg); 3. aus  $\text{Ca(NO}_3)_2$  und  $\text{KJO}_3$  (Ditte, Rech. sur l'acide jodique Paris 1870. 66). Kryst. mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  nach 3., mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  nach 2. Von den 6  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen 5 Mol. bei 100° (Millon), das letzte Mol. bei 190°. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , mehr in  $\text{HNO}_3$  (Rammelsberg). 1 Thl. in 450  $\text{H}_2\text{O}$  von 18°, in 75 Thln. von 100° lösl. (Gay-Lussac, Rammelsberg), unlösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ditte), wird zersetzt durch HCl.

**Normales Calciumhyperjodat**, Metamonocalciumhyperjodat  $\text{Ca(JO}_4)_2$  entsteht aus starksauren Lsgn. von  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{HJO}_4$  (Rammelsberg, P. 134. 405).

**Basisches Calciumhyperjodat**, Calciumdimesohyperjodat  $2\text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  entsteht: 1. Aus  $\text{Ca(NO}_3)_2$  und dem Natriumsalz (Benckiser, A. 17. 259), 2. aus  $\text{CaO}_3$  und  $\text{HJO}_4$  (Rammelsberg). Nach 1. erhalten mit 7  $\text{H}_2\text{O}$  (Langlois, A. ch. [3] 34. 267), nach 2. mit 9  $\text{H}_2\text{O}$  (Ihre, Om öfverjodsyrens Maettningskap Örebro 1869. 19), nach Rammelsberg schwankt der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt. Das Salz mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert alles  $\text{H}_2\text{O}$  bei 170° (Ihre), das zweite Salz erst über 200° (Rammelsberg).

## Calcium und Fluor.

**Calciumfluorid**, Fluorcalcium  $\text{CaF}_2$ ; MG. 78,03; 100 Thle. enthalten 51,14 Ca, 48,86 Fl. Kommt in der Natur als Fluorsspath vor, auch in den Korallen. In den Knochen und im Zahnschmelz ist die Anwesenheit von  $\text{CaF}_2$  noch nicht sicher festgestellt. In Mineralwässern (Karlsbad).

**Bildung und Darstellung.** 1. Gefälltes  $\text{CaCO}_3$  wird mit  $\text{HF}$ -Lsg. digerirt. Es entsteht ein körniges Pulver. — 2. Die wässrigen

Lsgn. von Ca-Salzen geben mit Alkalimetallfluoriden eine schleimige Fällung, deren Reinigung sehr schwierig ist (Berzelius). Die Bildung von Kryst. wird durch Diffusion von Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{HfI}$  und  $\text{CaCl}_2$  erreicht (Becquerel, C. r. 79. 82), sowie durch zehnstündiges Erhitzen der gelatinösen Fällungen mit verd.  $\text{HCl}$  auf  $240^\circ$  (Scheerer und Drechsel, J. pr. [2] 7. 63) oder mit  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{HCl}$  60 Stunden auf  $250^\circ$  (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129). Schmelzen von  $\text{NaFl}$  mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  gibt gleichfalls  $\text{CaFl}_2$  (Röder, Kryst. Fluorverbindungen 1863. 15). — Man erh. 10 Stunden lang  $\text{CaFl}_2\text{SiFl}_4$  mit  $\text{CaCl}_2$ -Lsg.:  $\text{CaFl}_2\text{SiFl}_4 + 2\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaFl}_2 + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Scheerer und Drechsel).

Eigenschaften. Kryst. in tesserale Würfeln und Octaëdern. SG. 3,183 (Kenngott). Spez. Wärme 0,215 (Regnault), 0,209 (Kopp). Brechungsexponent für Roth 1,433, für Gelb 1,435 (de Cloizeaux). Nicht unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $15,6^\circ$  lösen 1000 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  0,37 Thle.  $\text{CaFl}_2$  (Wilson, Ch. G. 1850. 366). Löslicher bei Gegenwart von  $\text{CO}_2$  (Nickles, A. ch. [3] 53. 433), sowie bei Gegenwart von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ -Salzen (Rose). In kalter konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HFl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  lösl. und durch Verdünnung mit  $\text{H}_2\text{O}$  wieder ausfällbar. In heisser verd.  $\text{HCl}$  lösl., lösl. bei Gegenwart von  $\text{SiFl}_4$  (Berzelius). Unzersetzt schmelzbar (Saussure, Magnus, P. 20. 482). Bei  $51^\circ$  Wedgw. (Saussure), im Porzellanofen (Magnus) schmelzbar. Wird beim Glühen in O zersetzt (Smithson, A. phil. 23. 101; Frémy, A. ch. [3] 47. 17). Ueberhitzter Wasserdampf zersetzt  $\text{CaFl}_2$  in  $\text{CaO}$  und  $\text{HFl}$ . Beim Schmelzen mit Alkalien tritt keine Veränderung ein (Berzelius), dagegen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Berthier, A. ch. 38. 253; Plattner). O und Cl entwickeln bei hoher T. wahrscheinlich Fl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt  $\text{HFl}$  von  $40^\circ$  an (Berzelius). Bildungswärme: 0,5  $\text{CaFl}_2$  aus gasförmigem  $\text{HFl}$  und der Cl-Verbindung + 33300, aus 0,5  $\text{CaSO}_4$  + 26100 cal. (Guntz, A. ch. [6] 3. 5).

Verwendung. Als Flussmittel, zur Herstellung von Tiegeln, Gewinnung von Fl-Verbindungen.

## Calcium und Schwefel.

Calciummonosulfid, Einfach Schwefelcalcium  $\text{CaS}$  wird dargestellt: Aus  $\text{CaO}$  und S. Man glüht unter Luftabschluss. Neben  $\text{CaS}$  entsteht  $\text{CaSO}_4$  (Becquerel, A. ch. [3] 22. 244; A. Forster, P. 133. 228). — Aus  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Reaktion erfolgt bei Rothglut (Berzelius, Schw. 34. 12). — Durch mässiges Erhitzen von  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom (Divers und Tetsukichi Schmidzu, Soc. Ch. Ind. 45. 270). — Bei Glühhitze wird  $\text{CaSO}_4$  durch H quantitativ reduziert (Unger, A. 67. 95). — Aus  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Unger l. c.). — Man erh.  $\text{CaSO}_2$  mit S bis zum Sieden des S. Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ im Sinne der Gleichung  $\text{CaSO}_4 + 2\text{S} = \text{CaS} + 2\text{SO}_2$  (Sestini, B. 7. 1295). — Man glüht entweder  $\text{CaSO}_4$  im Kohlentiegel oder eine Mischung von  $\text{CaSO}_4$  und 0,33 Kohle. Die Reduktion ist quantitativ (Berthier, A. ch. 22. 233). — Aus  $\text{CaSO}_4$  und



CO (Stammer, P. 82. 135). — Eine Mischung von  $\text{CaCO}_3$  und der halben Gewichtsmenge S wird unter Luftabschluss geglüht (Becquerel, Forster). — Aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Die Reaktion erfolgt quantitativ bei hoher T. (Schöne). — Aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  bei Rothglut (Dubrunfaut, Bl. [2] 1. 346; Scheurer-Kestner, A. ch. [4] 1. 412).

Eigenschaften. Amorph, gelblichweiss bis röthlichweiss (Berthier). Leuchtet nach dem Bestrahlen mit Sonnenlicht im Dunkeln (Cantons Phosphor). Lösl. in 500 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , wird durch mehr  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, ebenso durch weniger (H. Rose, P. A. 55. 433; Pelouze, Béchamp, A. ch. [4] 16. 222). Nach 48 Stunden löst 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  von

10	18	40	60	90°
0,15	0,23	0,30	0,48	0,33 g CaS

(Kolb, A. ch. [4] 7. 126). Die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  wird durch Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  oberhalb 14° vermehrt, durch NaCl vermindert. Kalkwasser von 60° löst 0,18 g CaS, Kalkmilch bei gleicher T. 0,55 g. In Natronlauge bei gewöhnlicher T. unlösl. Beim Kochen findet Umsetzung statt (Kolb).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt es nicht (Gossage, Ch. N. 1862. 269). Unschmelzbar, ziemlich beständig an der Luft, doch ist dies von der Darstellung abhängig. Das durch Reduktion mit H aus  $\text{CaSO}_4$  erhaltene CaS oxydirt sich sehr schnell an der Luft (Unger), das auf anderem Wege gewonnene ist gegen den O der Luft selbst bei höherer T. beständig (Berthier). Durch  $\text{H}_2\text{O}$  bei hoher T. in CaO unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung überführbar (Lauth, Bl. 5. 249). Na entzieht dem CaS beim Schmelzen S (Kynaston, Ch. Soc. Ind. 2. 155). Durch die Phosphorchloride wird es in  $\text{CaCl}_2$  verwandelt (Baudrimont, A. ch. 42. 19). Beim Kochen mit S und  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CaS}_4$  überführbar (Schöne).

**Calciumsulfhydrat**, Schwefelwasserstoffcalcium  $\text{Ca(SH)}_2$ . Darstellung. Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in Kalkwasser bis zur Sättigung (Berzelius, P. A. 6. 442), indem man vortheilhaft eine 7%ige Lsg. verwendet (Pelouze, C. r. 62). Die Reaktion erfolgt nach:  $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca(SH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man erhält auch  $\text{Ca(SH)}_2$  durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas auf trockenes  $\text{Ca(OH)}_2$  in der Wärme, doch ist die Reaktion sehr unvollkommen (Berzelius). Divers und Tetsukichi-Shmidzu (Soc. Ch. Ind. 45. 270) erhalten die Verbindung durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in einen steifen Brei aus 1 Thl. gefälltem  $\text{Ca(OH)}_2$  und etwas weniger als 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Masse verflüssigt sich und man setzt von Neuem  $\text{Ca(OH)}_2$  hinzu. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis die Lsg. beim Erkalten kryst. Bei dieser Darstellung ist die Gegenwart von Luft zu vermeiden, man kühlt am besten mit Eis. Die durch Absetzen geklärte Lauge wird im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom dekantirt, die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kryst. werden durch Hindurchsaugen von  $\text{H}_2\text{S}$  von der Mutterlauge befreit. — Aus CaS durch Zersetzen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine kalte, genügend verd. Lsg. von  $\text{CaS}_4$ . Es scheidet sich S ab. — Aus  $\text{Ca(OH)(SH)}$  durch Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. (Divers und Shmidzu). — Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht  $\text{Ca(SH)}_2$  neben  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Béchamp, A. ch. [4] 16. 222).

Eigenschaften. Farblose Prismen mit 6  $\text{H}_2\text{O}$ , die schon bei gelinder Wärme unter Zersetzung im Krystallwasser schmelzen. In einem

Viertel seines Gewichtes  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., ebenso in Alk. SG. einer 32% wasserfreies oder 64% wasserhaltiges Salz enthaltenden Lsg. ist 1,255 bei  $23^\circ$ , einer von 37,5 bezw. 75,5% Salzgehalt 1,310 bei  $23,5^\circ$ . Eine nahezu ges. Lsg. verliert selbst in der Wärme beim Durchleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ . Geht beim Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$  über, beim gelinden Erwärmen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom in  $\text{CaS}$ . Beim Durchleiten von Luft bildet sich  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$ , wenn der entwickelte  $\text{H}_2\text{S}$  fortgeleitet wird. Im anderen Fall entsteht unterschweflig-saures Calcium. Wird durch  $\text{CO}_2$  zersetzt (Divers und Schmidzu). Beim Kochen der Lsg. mit S entweicht  $\text{H}_2\text{S}$ , es bildet sich  $\text{CaS}_5$  (Odling). Nach v. Miller und Opel (D.R.P. 28067) zerfällt  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  glatt in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{Ca}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Das  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  ist der wesentliche und wirksame Bestandtheil des „Grünkalks“, der als Enthaarungsmittel in der Gerberei Verwendung findet.

**Kalkschwefelleber** wird durch Glühen von Kalk mit etwa dem gleichen Gewicht S im Tiegel erhalten und besteht aus Schwefelcalcium und Calciumsulfat. Thiosulfat und Polysulfid werden bei der hohen T. zersetzt. Bei Zusatz von Kohle wird  $\text{CaSO}_4$  zu  $\text{CaS}$  reduziert. Die gelbröthliche Masse dient zur Bereitung von Bädern.

**Calciumtetrasulfid**, Vierfach Schwefelcalcium  $\text{CaS}_4$  wird dargestellt durch Kochen von  $\text{CaS}$  mit 3S und  $\text{H}_2\text{O}$ . Amorph, nicht kryst. zu erhalten. Zersetzt sich beim Eindampfen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Verlust von  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaS}$  und S. Vermag sich mit  $\text{CaO}$  zu verbinden.

**Calciumpentasulfid**, Fünffach Schwefelcalcium  $\text{CaS}_5$  entsteht aus  $\text{CaS}_4$  und S. Man kocht  $\text{CaS}_4$  in wässriger Lsg. mit S und verdampft im Vakuum. Rothgelbe, amorphe Masse.

**Calciumoxysulfide. Calciumhydroxyhydrosulfid**  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$  entsteht: Aus  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  unter Luftabschluss; aus  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; aus  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; aus  $\text{CaS}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; bildet farblose vierseitige Prismen in Form kleiner Nadeln, meist zu Krusten verwachsen oder sternförmig gruppirt. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die Lsg. wird fast sofort in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  zerlegt. Das Erstere scheidet sich aus, die letztere Verbindung bleibt in Lsg. An der Luft wird  $\text{H}_2\text{S}$  abgeschieden, während O aufgenommen wird. Aehnlich wie  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt Alk. (Divers und Tetsukichi Schmidzu, Soc. Ch. Ind. 45. 270). Verbindet sich mit  $\text{CS}_2$  zu den basischen Sulfokarbonaten:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CaCS}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  (rothe zerfließliche Nadeln) und dem gelben Salz  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCS}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})(\text{SH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**  entsteht nach Folkard (Ch. N. 49. 258) durch Ueberleiten von trockenem H und  $\text{H}_2\text{S}$  über  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bis keine Gewichtsvermehrung mehr erfolgt. Graues Pulver von der Zusammensetzung  $4\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$ . Jedenfalls ist die Verbindung als eine Verbindung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$  aufzufassen. Dass Krystallwasser vorhanden ist, wie in der oben angegebenen Formel angenommen wird, ist nicht unwahrscheinlich.  $\text{H}_2\text{O}$  ist jedenfalls locker gebunden, wie der Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  im Leuchtgasstrom beweist.

**$2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$**  entsteht aus der Verbindung  $4\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$  beim Erhitzen auf  $100^\circ$  im indifferenten Gasstrom.



$2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{SH})(\text{OH}) \cdot \text{CaS}$  entsteht aus dem vorigen Körper beim Erhitzen und geht bei noch höherer T. in

$2\text{CaO} \cdot [\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})] \cdot \text{CaS}$  über (Folkard). Wird beim weiteren Erhitzen unter Verglimmen zu  $\text{CaSO}_4$  oxydirt.

**Calciumoxytetrasulfid**, Herschell's Krystalle  $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht 3 Thle.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1 Thl. S und 20 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  eine Stunde lang, filtr. und lässt unter Luftabschluss in Gegenwart von überschüssigem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erkalten. Die mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschenen Kryst. werden über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet (Herschell, Edinb. phil. J. 1. 8). Durch Wiederholung der Operation mit dem Filtr. werden weitere, allerdings nicht reine Kryst. erhalten (Schöne, P. 117. 77). Man kocht 50 g Schwefelblumen mit 100 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 2 kg  $\text{H}_2\text{O}$  in einem mit einer Porzellanschale gut bedeckten Topf 6 Stunden lang, dampft dann schnell bis zu einem Viertel des Vol. ein und filtr. in eine Kochflasche, die 8 bis 14 Tage gut verschlossen kühl gestellt wird. Die abgeschiedenen Kryst. werden mit der Mutterlauge herausgespült und durch Pressen zwischen Fließpapier von der Flüss. befreit (Geuther, A. 224. 178). — Orangefarbene vierseitige Prismen (Herschell), strohgelbe Prismen mit violettrothem Flächenschein (Geuther). Wird durch Luft zersetzt, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{H}_2\text{O}$  (Geuther). Beim Erhitzen entweicht noch unter  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Beim Glühen entstehen  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt schon in der Kälte entfärbend. Alk. reagirt nicht. Beim Kochen bleibt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zurück. HCl scheidet in verd. Lsg. S ab, konz. HCl gibt  $\text{H}_2\text{S}$ . Zusammensetzung der Verbindung nach Geuther  $2\text{CaO} \cdot \text{CaS}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{CaS}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

**$4\text{CaO} \cdot \text{CaS} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$** , Buchner's Krystalle. 1. Man behandelt das durch Schmelzen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit S erhaltene Gemisch mit einer zur völligen Zersetzung nicht genügenden Menge HCl oder Essigsäure und lässt bei Luftabschluss stehen (Buchner, Schw. 16. 397; Buchholz und Brandes, Schw. 22. 43). Wahrscheinlich beruht diese Methode auf dem Prinzip der Darstellungsweise 3. — 2. Aus  $\text{CaS}_4$ , S und  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach halbstündigem Kochen von 2 Thln.  $\text{CaS}_4$  mit 1 Thl. S und  $20\text{H}_2\text{O}$  erhält man beim Stehenlassen der unfiltr. Lsg. unter Luftabschluss Kryst. (Schöne, P. 117. 82). — 3. Aus  $\text{CaS}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  (Schöne, P. 117. 82). Hierauf beruht wohl auch das Verfahren von Rose (P. A. 55. 433), nach welchem man  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Kalkmilch darstellt und nach Oxydation durch Zutritt der Luft eindampft. — Orangegelbe Prismen des monoklinen Systems (Groth, P. A. 135. 658), die auch bei Luftabschluss zersetzlich sind; bei  $100^\circ$  entweichen drei Viertel des  $\text{H}_2\text{O}$ , die Hälfte des durch Säuren zu entwickelnden S (Schöne).  $\text{H}_2\text{O}$  gibt  $\text{CaS}_4$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Mit Säuren sind 5,63% S als  $\text{H}_2\text{S}$  zu entwickeln. Nach Geuther ist die Zusammensetzung des Körpers  $\text{CaS}_3 \cdot 3\text{CaO} + 14$  oder  $15\text{H}_2\text{O}$ .

**Calciumsulfat**  $\text{CaSO}_4$ . Man leitet  $\text{SO}_2$  in Kalkmilch (Anthon, D. 159. 137) oder in eine Mischung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Vermeidung eines Ueberschusses von  $\text{SO}_2$ . Vermischt man eine Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg., so fällt  $\text{CaSO}_3$  nieder. Kryst. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Muspratt, A. 50. 274). Nach Carius (A. 106. 328) entweicht das Krystallwasser im H-Strom bei  $150^\circ$ . Oxydirt sich an der Luft. Zer-

fällt beim Glühen unter Luftabschluss in  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{CaS}$ . 1 Thl.  $\text{CaSO}_3$  ist in 800  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  lösl. Löst sich in  $\text{SO}_2$ . 100 ccm 9%ige  $\text{SO}_2$ -Lsg. lösen 0,553  $\text{CaSO}_3$  (Gerland, J. pr. [2] 4. 119). Wird von J oxydirt (Wagner, J. 1862. 260).

**Calciumbisulfat**, Saures Calciumsulfat  $\text{CaHSO}_3$  entsteht durch Lösen von  $\text{CaSO}_3$  in  $\text{SO}_2$ , aus  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{SO}_2$ . Unsicher wirkendes Desinfektionsmittel (Koch, Mon. scient. [3] 12. 423).

**Basisches Calciumsulfat**  $\text{Ca}_6\text{S}_4\text{O}_{16}$  entsteht aus Ca und  $\text{SO}_2$ . Die trockenen Substanzen reagiren erst bei höherer T., oberhalb  $400^\circ$  (Schott, D. 202. 52; Birnbaum und Wittich, B. 1880. 651).

**Calciumsulfat**  $\text{CaSO}_4$ ; MG. 135,73; 100 Thle. enthalten 29,40 Ca, 23,56 S, 47,04 O. Vorkommen. Wasserfrei als Anhydrit, mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  kryst. als Gyps, oft sehr grossblättrig und leicht spaltbar (Gypsspath, Selenit, Marienglas, Fraueneis, Lapis specularis). Faseriger, krystallinischer Gyps heisst Fasergyps. Körnig krystallinisch kommt der Gyps weiss als Alabaster, in gefärbtem Zustande als Gypsstein vor. Ausserdem findet sich Gyps in  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie in Pflanzen, z. B. in der Rinde von Quillaja Saponaria (Quillajarinde).

**Bildung und Darstellung.** 1. Aus  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$ . Eine Reaktion tritt erst bei höherer T., in der Nähe des Glühens, ein (Rose, P. A. 38. 117). — 2. Aus  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktion kann in äusserst heftiger Weise erfolgen. Es kann bei Verwendung konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Glühen eintreten (Kastner, Kastn. 16. 229), sowie Lichterscheinung (Heinrich). Trotz der Lebhaftigkeit der Reaktion wird bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{CaO}$  nicht alles  $\text{CaO}$  in  $\text{CaSO}_4$  umgesetzt, weil das schwerl.  $\text{CaSO}_4$  durch Umhüllung einen Theil des  $\text{CaO}$  der Wirkung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entzieht (Berzelius, A. 46. 246). — 3. Aus  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Auch hier muss die Reaktion in stark verd. Lsg. vorgenommen werden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen (Berzelius). — 4. Aus Kalksalzen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Sulfaten. Die Unvollständigkeit der Umsetzung bei Anwendung schwer oder nicht lösl. Kalksalze und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist nach dem unter 2. und 3. Gesagten selbstverständlich. Eine direkte Beobachtung hierüber liegt für  $\text{CaCO}_3$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von Marx vor (N. Br. Arch. 15. 103). — 5. Nur in seltenen Fällen wird  $\text{CaSO}_4$  nach 4. dargestellt. Doch wird die Methode immerhin auch zu technischen Zwecken bisweilen angewandt. Meist benutzt man allerdings das natürlich vorkommende  $\text{CaSO}_4$ .

**Eigenschaften.** Wasserfrei kryst.  $\text{CaSO}_4$  im rhombischen System. SG. des Anhydrits 2,97 (Schrauf), 2,96 bei  $4^\circ$  im luftleeren Raum (Royer und Dumas). Aus Gyps erhaltenes wasserfreies  $\text{CaSO}_4$  hat nach Filhol SG. 3,102, nach Karsten 2,927. Künstlicher Anhydrit, durch Schmelzen von 1 Thl.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit 4 bis 5  $\text{CaCl}_2$  SG. 2,969 (Manross, A. 82. 353). Selenit SG. 2,30, auf  $200^\circ$  erh. 2,577, auf dunkle Rothglut 3,911, auf lichte Rothglut 2,800, nach dem Schmelzen 2,654 (Mc. Caleb, Amer. Chem. Soc. 11. 35).  $\text{CaSO}_4$  kryst. aus einer Lsg. von  $\text{CaSO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . SG. 3,028 bei  $12^\circ$  (Struve, Z. [2] 5. 324). Durch Erhitzen von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  im Einschlussrohr auf  $140$ – $160^\circ$  entstehen seidenglänzende feine Nadeln:  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  „halbgewässertes Calciumsulfat“ (Hoppe-Seyler, P. A. 127.



161). Diese Kryst., die Johnston (Phil. Mag. J. 13. 325) und Johnson (Sill. Am. [2] 5. 112) auch in gewissen Kesselsteinen beobachtete, besitzen SG. 2,757 (Johnston), 2,69 (Johnson). Die Form ist nach Johnston prismatisch. Die Verbindung ist nach Le Chatelier auch im gewöhnlichen gebrannten Gyps vorhanden (C. r. 96. 1668).

$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  kommt in sechsseitigen Prismen des monoklinen Systems vor, bisweilen als Zwillinge (gypse en fer de lance). Künstlich wird  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Fällen von  $\text{CaCl}_2$ -Lsgn. mit nicht zu stark verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten. Der Niederschlag ist voluminös und krystallinisch. Wasserfreies  $\text{CaSO}_4$  bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine schnell erstarrende Masse, deren Entstehung auf dem Wechsel von Lsg. und Krystallisation beruht (Knapp, D. 202. 513). SG. 3,222 bei  $0^\circ$  im Vakuum (Le Royer und Dumas), 3,305 bei  $15^\circ$  (Stolba), 3,331 (Filhol). Das  $\text{H}_2\text{O}$  des Gypses entweicht langsam bereits bei  $100^\circ$  (Kraut und Precht, A. 178. 129, Knapp-Gumino, Ch. C. 1871. 148), nach Pape (P. A. 135. 1) bereits unterhalb  $100^\circ$ . Die Schnelligkeit des Verlustes ist auch von der Form des Gypses abhängig (How, Phil. Mag. [4] 39. 279). Nach Millon (A. ch. [3] 19. 222) verliert Gyps 1,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $110^\circ$ , alles  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $300^\circ$ . Diese Angaben sind unrichtig. Das Krystallwasser soll bereits bei  $40^\circ$  entweichen, vollständig bei  $70^\circ$  (Shenstone und Cuncall, Ch. Soc. 53. 544). Gyps verliert nach Hoppe-Seyler sein  $\text{H}_2\text{O}$  auch beim Erhitzen mit ges. Lsg. von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{CaCl}_2$  auf  $125$  bis  $130^\circ$ , während H. Rose (P. A. 93. 606) das Eintreten dieser Erscheinung bei Benutzung von  $\text{NaCl}$  bestreitet, sie aber bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beobachtet hat. Der entwässerte (gebrannte) Gyps erstarrt um so leichter, bei je niedriger T. er entwässert wurde. Ueber  $204^\circ$  (Zeidler, D. 180. 471),  $300^\circ$  (Schott, D. 202. 52, 355) erh. Gyps vereinigt sich sehr langsam mit  $\text{H}_2\text{O}$  (tödt gebrannter Gyps). Auf  $400$  bis  $500^\circ$  erh. Gyps erhärtet mit  $\text{H}_2\text{O}$  erst nach Wochen, die Masse wird dann aber dichter, schwerer als gewöhnlicher Gypsguss, alabasterartig durchscheinend und mattglänzend. Gypsabgüsse werden in verschiedener Weise gehärtet, z. B. durch Bepinseln mit Barytwasser (Reissig), durch aufeinanderfolgendes Tränken mit Barytwasser und Borsäurelsg. (Fitzinger). Man tränkt auch den gebrannten Gyps mit Alaunlsg., trocknet, brennt wieder und macht ihn dann mit Alaunlsg. statt mit  $\text{H}_2\text{O}$  an (Keenes Cement). Eine Mischung aus 1 Thl. calcinirtem Borax und 44 bis 45 Thln. Gyps bildet den Pariancement.

Ueber die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  liegen verschiedene Angaben vor, deren geringe Uebereinstimmung wohl auf der Bildung übersättigter Lsgn. beruht. 1 Thl. Gyps löst sich in 461,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Buchholz), in 380 Thln. kaltem, 388 Thln. kochendem (Giese), zwischen  $15$  und  $20^\circ$  in 388 Thln. (Tipp, Ph. Viertelj. 3. 506), bei  $14,5^\circ$  in 397 Thln. (Lecoq de Boisbaudran, A. ch. [4] 9. 173), bei  $14^\circ$  in 445 Thln., bei  $20,5^\circ$  in 420 (Church, Laboratory 1. 418), bei  $16^\circ$  in 457, bei  $22^\circ$  in 425 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Cossa, Bl. [2] 20. 440). Auf  $\text{CaSO}_4$  berechnet, würde sich folgende Löslichkeit ergeben: 578,5 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Buchholz), 481 kalt, 491 heiss (Giese), 491 (Tipp), 503 (Lecoq de Boisbaudran), 563 bei  $14^\circ$ , 531 bei  $20,5^\circ$  (Church), 578 bei  $16^\circ$ , 538 bei  $22^\circ$  (Cossa). Die für die Lsg. günstigste T. liegt nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 469) bei  $35^\circ$ , nach Marignac zwischen  $32$

und 41°. Um nicht übersättigte Lsgn. zu erhalten, muss man einen grossen Ueberschuss von  $\text{CaSO}_4$  anwenden (Marignac, l. c. [5] 1. 274)

1 Thl.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  löst sich bei

0	18	24	32	38	41	53	72	86	99°
in 415	386	378	371	368	370	375	391	417	451 Thln. $\text{H}_2\text{O}$

1 Thl.  $\text{CaSO}_4$  löst sich bei

0	18	24	32	38	41	53	72	86	99°
in 525	488	479	470	466	468	474	495	528	571 Thln. $\text{H}_2\text{O}$

(Marignac). Die Schnelligkeit der Lsg. des wasserfreien  $\text{CaSO}_4$  ist von der T., die bei der Entwässerung innegehalten wurde, abhängig. SG. der ges. Lsg. bei 15° = 1,0022 (Stolba, J. pr. 97. 503).  $\text{H}_2\text{O}$  löst innerhalb einer Woche von je 19 g Gyps 0,2219, Selenit 0,1177, Anhydrit 0,0601 g (Mc. Caleb, Amer. Chem. J. 11. 31). Die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  wird durch die Anwesenheit verschiedener Salze bedeutend erhöht. Diese Vermehrung der Löslichkeit beruht meist auf der Bildung von Doppelsalzen, die in  $\text{H}_2\text{O}$  leichter lösl. sind, als  $\text{CaSO}_4$ . Infolgedessen ist  $\text{CaSO}_4$  leichter lösl. in  $\text{NaCl}$  (Trommsdorff, N. Tr. [1] 18. 234, Wackenroder, A. 41. 316),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Popp, Suppl. 8. 11),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Henry, J. Ph. 12. 31),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Diehl),  $\text{KNO}_3$  (Vogel jun., Rep. [5] 5. 342), bernsteinsaurem Ammonium (Wittstein, Rep. 57. 18).  $\text{CaSO}_4$  ist sowohl in kalter  $\text{HCl}$  wie in verd. heisser  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  lösl., wird aber durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder abgeschieden (Rose, P. A. 95. 108). Auch in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist  $\text{CaSO}_4$  lösl., namentlich in konz. Säure. Die Lsg. kann zum Krystallisiren gebracht werden (s. o.). 100 Thle. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen 2,5  $\text{CaSO}_4$  (Lies-Bodart und Jacquemine, C. r. 46. 1206), 100  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,82 lösen 2 Thle.  $\text{CaSO}_4$ , 100 rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10,17 Thle. (Struwe, Fr. 9. 34). Nach 24stündiger Behandlung bei 20° und Abzug der Löslichkeit in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  fanden Ostwald und Banthisch (J. pr. [2] 29. 52) folgende Werthe für die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4$  in Säuren: (n Verdünnungsgrad, Zahl der Kubicentimeter verd. Säure, die ein Milligrammäquivalent enthalten):

n	$\text{HCl}$	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{COOH}$	$\text{HCOOH}$
0,5	7,61	9,27	—	—
1	11,51	13,09	0,41	0,31
2	15,75	20,37	0,17	—
10	22,96	23,36	—	—

Auch in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  ist  $\text{CaSO}_4$  löslicher wie in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Thl.  $\text{CaSO}_4$  ist in 218 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , das mit  $\text{CO}_2$  ges. ist, lösl. (Beyer, A. [2] 150. 193). In Alk. ist  $\text{CaSO}_4$  fast unlösl. und wird aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  durch Alk.-Zusatz gefällt. 100 Thle. Glycerin lösen 0,957 Thle. Gyps.  $\text{CaSO}_4$  schmilzt bei Rothglut unzersetzt und erstarrt in den Formen des Anhydrits. Noch leichter schmilzt er mit  $\text{CaF}_2$  zusammen. In der Weissglühhitze entweicht die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mitscherlich, J. pr. 83. 485; Bunsen, A. 111. 456) und zwar vollständig (Boussingault, A. ch. [4] 12. 419).  $\text{Cl}$  führt bei Rothglut  $\text{CaSO}_4$  in  $\text{CaCl}_2$  über (Carimontrand, C. r. 38.



864). In gleicher Weise wirkt HCl. Wird durch H reduziert (Unger, A. 67. 65). S liefert CaS neben  $\text{SO}_2$  (Sestini, B. 7. 1285). Diese Reaktion ist der Einwirkung von S auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu vergleichen. Man muss bis zur Dest. des S erhitzen. Kohle (Leplay und Laurent, Stammer), Fe (d'Heureuse, P. A. 75. 271) wirken reduzierend. Lsgn. von Gyps werden durch organische Substanzen leicht reduziert, namentlich bei der Fäulniss. Das Schwefelcalcium gibt mit gleichzeitig gebildetem Ammoniumkarbonat Schwefelammonium und Calciumkarbonat. In dieser Weise wird Gyps in Dünger, Morast etc., aber auch in Mineralwässern zersetzt. Setzt sich mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Rothglut um (Berthier), ebenso in wässriger Lsg. (Reinsch, N. J. Ph. 33. 204; Vogel und Reischauer, N. Rep. 6; Rose, P. A. 95. 289) und mit Ammoniumborat (Popp, Suppl. 8. 11). Auch Ammoniumkarbonat zersetzt Gyps, wenn die Lsg. aber erh. wird oder verdunstet, so erfolgt Rückzersetzung. Auf der Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus Gyps und Ammoniumkarbonat beruht zum Theil die vortheilhafte Anwendung des Gypses als Düngemittel; er hindert die Verflüchtigung von  $\text{NH}_3$ . Bildungswärme aus CaO und  $\text{SO}_3$  pro Mol. 84000, aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  50800 cal. (Berthelot, C. r. 77. 24). Die Erhärtung des gebrannten  $\text{CaSO}_4$  wird durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Zusatz beschleunigt (Schott, D. 196. 357).

Anwendung. Zum Gypsguss, in den Baugewerken (Stucco lustro, Estrich, Gypsdiele etc.), in der Wein- und Papierfabrikation (Annalin, Pearl hardening), als Zusatz zur Masse für Thonwaren, zu Glasuren, Emails, zum Nuanciren von Farbstoffen etc. Als Düngemittel.

**Calciumkaliumsulfat**  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  findet sich als Syngenit, wird beim Schütteln konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit feinem Gypspulver und Filtriren erhalten (Schott, D. 196. 357), beim Lösen von Gyps in konz. Lsg. von  $\text{KNO}_3$  (Struve, Z. [2] 5. 324). Monokline Kryst., SG. 2,603 bei  $17,5^\circ$ , wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, bis sich in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  25 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gelöst finden.

**Calciumnatriumsulfat**  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{NaSO}_4$  findet sich als Glauberit. 50 Glaubersalz, 25  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 gefällter, bei gewöhnlicher T. getrockneter Gyps geben bei  $80^\circ$  feine Nadeln von  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{NaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die beim Kochen verschwinden, worauf sich rhomboëdrische Kryst. des wasserfreien Salzes bilden (Fritzsche, J. pr. 72. 291).

**Calciumammoniumsulfat**  $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdampfen des Wassers der Borsäurelagunen Toskanas und wenn man 285 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu 800 ccm löst, die Lsg. mit Gyps sättigt, auf 500 oder 600 ccm verdampft und bei 40 bis  $50^\circ$  filtr. Es wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

**Calciumdihydrosulfat**  $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$  entsteht aus  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Lsg. von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei  $100^\circ$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt oder  $\text{CaSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme ( $80$  bis  $100^\circ$ ) digerirt (Schultz, P. A. 133. 137). Farblose Prismen. An der Luft zersetzlich (Berzelius, A. 46. 241).

**Calciumhexahydrosulfat**  $\text{CaH}_6(\text{SO}_4)_3$  entsteht aus der Lsg. von 1  $\text{CaSO}_4$  in 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man erhält beim Erkalten flache Säulen von  $\text{CaH}_6(\text{SO}_4)_3$ , die wenig über  $100^\circ$  unter theilweiser Verflüssigung zersetzbar sind (Schultz l. c.).

**Calciumthiosulfat, Calciumhyposulfid**  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ . Man kocht Kalkwasser mit S und leitet bis zur Entfärbung und Neutralität  $\text{SO}_2$  ein (Herschell, A. ch. 14. 355). Man filtr. von dem ausgeschiedenen S ab und dampft unterhalb  $60^\circ$  ein. Bei Anwendung von 4 Thln.  $\text{CaO}$ , 10 Thln. S und 40 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  erhielt Laneau (J. chem. méd. 9. 150) 7 Thle. kryst. Salz. Polli benutzt 5 Thle.  $\text{CaO}$ , 10 S, 60  $\text{H}_2\text{O}$ . — Sodarückstand, welcher Schwefelcalcium enthält, oxydirt sich an der Luft zu  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  (Graham, J. pr. 36. 48). — Man behandelt 15 Thle.  $\text{CaSO}_3$ , 9 Thle. S und 58 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  24 Stunden lang bei 30 bis  $40^\circ$ . — Aus Sodarückstand beim einstündigen Kochen mit 10 bis 15% S (Kopp, Mulhous, Bull. 28. 436). — Man mischt heisse konz. Lsgn. von 7 Thln. kryst.  $\text{CaCl}_2$  (= 3,5 geschmolzenem) und 8 Thln.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Kessler, P. A. 74. 282). Sechseckige trikline Säulen mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  (Zepharovich, A. W. [1] 45. 499). Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei  $40^\circ$  (Herschell), sowie im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 1 Thl.  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  löst sich bei  $3^\circ$  in gleicher Menge  $\text{H}_2\text{O}$  (Herschell). Zersetzt sich freiwillig in S und  $\text{CaSO}_3$ , z. B. beim Aufbewahren unter Luftabschluss. Es kann aber auch  $\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden werden und es entstehen  $\text{CaS}$  und  $\text{CaSO}_4$  neben S (Rammelsberg, P. A. 56. 302).

**Calciumdithionat, Calciumhyposulfat**  $\text{CaS}_2\text{O}_4$  entsteht aus der Lsg. des unterschwefligsauren Mangan mit Kalkmilch. Kryst. mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in rhomboëdrischen, optisch-aktiven Tafeln (Pape, P. A. 139. 224; Béchat, Bl. [2] 20. 436), in hexagonalen, mit  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  isomorph, nach Rammelsberg (Hdb. 74) und Topsoë (A. W. 66. [2] 17). Bei gewöhnlicher T. beständig, verlieren sie bei  $78^\circ$  das gesammte Krystallwasser (Pape, P. A. 125. 513). SG. 2,180 (Topsoë). In 2,46 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $19^\circ$  lösl., in 0,8  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$ , unlösl. in Alk. (Heeren, P. A. 7. 178).

## Calcium und Stickstoff.

**Calciumnitrit**  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  entsteht aus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  beim Glühen (schlechte Ausbeute, Lang, P. A. 118. 288). Man fällt eine kochende Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  mit Kalkwasser, behandelt das Filtr. mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  und konz. (Fischer, P. A. 74. 115). Prismen mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Lang, Hampe, A. 125. 341). In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., wösl. in Alk.

**Calciumnitrat**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  kommt im  $\text{H}_2\text{O}$ , im Humus, an feuchten Wänden, als Produkt der Verwesung vor. Die Auswitterungen heissen „Mauersalpeter“. Wird dargestellt aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{HNO}_3$ . Die Reaktion zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{HNO}_3$  kann unter Lichterscheinung erfolgen (Heinrich). Kryst. monoklin mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Millon, C. r. 14. 905; Marignac, A. Min. [5] 9. 28). SG. 1,90 bei  $15,5^\circ$  (Ordway), 1,878 bei  $18^\circ$  (Favre und Valson, C. r. 77. 579), 1,78 (Filhol). Im geschmolzenen Zustande ist SG. 179. Sied. des Salzes  $132^\circ$ , wobei Zersetzung erfolgt (Ordway, Sill. Am. [2] 27. 14). Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum oder beim Erhitzen. Wasserfrei besitzt es SG. 2,472 (Kremers), 2,504° (Favre und Valson l. c.), 2,24 (Filhol). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. An der Luft zerfließlich. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $0^\circ$  lösen nach Poggiale 84,2, nach Mulder (Scheikund. Verhandel.



Rotterd. 1864. 109), 93,1 Thle., bei 100° 351,2 Thle.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Legrand). Die Lsg. siedet nach Legrand bei 150°, nach Kremers bei 152°. Je 1 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  erniedrigt den Gefrierpunkt des  $\text{H}_2\text{O}$  um 0,277° (Rüdorff, P. 114. 63). Das SG. der Lsg. ist bei 17,5° (Franz, J. pr. [2] 5. 274).

Proz.	SG.	Proz.	SG.
1	1,009	35	1,328
5	1,045	40	1,385
10	1,086	45	1,447
20	1,174	50	1,515
25	1,222	55	1,587
30	1,272	60	1,666

Beim Erhitzen bildet es eine phosphoreszirende Masse (Balduin's Phosphor). Liefert O und Untersalpetersäure. Schmilzt bei 40° (Tilden, Soc. Ch. Ind. 45. 409). Dichte und Brechungsexponenten für die Wasserstofflinien:

t	D	H <sub>a</sub>	H <sub>γ</sub>
12,3	1,7621	1,46436	1,48341
53,2	1,7252	1,45201	1,46813

Brechende Kraft aus der Abhängigkeit von der T.  $m = 0,255232$  ( $1 = 0,0000365$  t) (Danien, P. A. [2] B. 5. 579). Bildet eutektische Verbindung mit  $\text{KNO}_3$ . Dieselbe schmilzt bei einem Gehalte von 25,36  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und 74,64  $\text{KNO}_3$  bei 251° (Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462).

### Calcium und Phosphor.

**Calciumphosphoret, Phosphorcalcium.** Entsteht beim Erhitzen von Ca und P unter Steinöl oder Steinkohlentheeröl und Ausziehen des überschüssigen P mit  $\text{CS}_2$ ; schwärzliches Pulver, entwickelt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren Phosphorwasserstoff (Vigier, Bl. 1861. 5). Leitet man über glühenden Kalk Phosphordampf oder wirft man P auf glühenden Kalk, so entsteht Calciumpyrophosphat und Calciumphosphoret nach:  $7\text{CaO} + 7\text{P} = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{CaP}$  (Thénard, A. ch. [3] 14. 23), vielleicht verläuft auch die Reaktion nach:  $8\text{CaO} + 12\text{P} = 5\text{CaP}_2 + \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (Gmelin). Das Produkt ist schwarz, rothbraun, zuweilen fast zinnoberroth, sehr hart, das P-reichere Präparat verliert beim Erhitzen für sich oder im H-Strom P, luftbeständig, zerfließt in feuchter Luft, verbrennt beim Erhitzen an der Luft, gibt mit luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  Aetzkalk und Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$ . Letzterer zerfällt bald in festen Phosphorwasserstoff  $\text{P}_2\text{H}$  und entzündlichen Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$ . Der feste Phosphorwasserstoff zersetzt dann  $\text{H}_2\text{O}$

unter Entwicklung von H und Bildung von Calciumhypophosphit. Starke HCl gibt mit Calciumphosphoret  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{PH}_3$ , der sich sofort vollständig in  $\text{P}_2\text{H}$  und  $\text{PH}_3$  (nicht entzündlich) zersetzt; bei Anwendung verd. HCl ist der entstandene  $\text{PH}_3$  entzündlich.

**Calciumhypophosphit**  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Darstellung. In heisse Kalkmilch wird in kleinen Portionen gelber P eingetragen und unter Ersatz des verdampften  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Lsg. des P gekocht. In das Filtr. wird  $\text{CO}_2$  eingeleitet und nach nochmaligem Einleiten filtr. (Rose, P. 9. 364). Man lässt 4 Thle. P, der in kleine Stücke gepresst ist, mit einer Mischung von 8 Thln.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 16 bis 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte 4 bis 6 Wochen, in der Wärme 8 bis 14 Tage stehen. Das durch Verdunstung verlorene  $\text{H}_2\text{O}$  wird wieder ersetzt. Dann giesst man die Masse durch Filtrirleinen und verfäht, wie Rose angibt (Engelhardt, Z. 1860. 437). Nach Berlandt (A. P. [2] 122. 237) erw. man in einem mit H gefüllten Kolben 29 Thle. P, 47  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 24  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $40^\circ$ , bis kein  $\text{PH}_3$  mehr entweicht. Das entweichende Gas wird in  $\text{H}_2\text{O}$  geleitet. Die Lsg. wird dann wie oben angegeben behandelt. Die konz. Lsg. des erhaltenen Salzes wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt, filtr. und das Filtr. bei  $100^\circ$  eingedampft, der Rückstand wird mit 90%igem Alk. zersetzt und das Filtr. mit alkoholischer Calciumacetatlsg. gefällt. Man erhält so ein Präparat, das von phosphorigsaurem Calcium frei ist. Die Entfernung desselben ist der Zweck der Behandlung. — Man kocht Phosphorcalcium mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Bachmann, Ztschr. Phys. Math. 3. 24). Nach Martenson (Russ. Ztschr. Pharm. 2. 574) werden 5 Thle.  $\text{CaO}$  in kleinen Körnern mit 1 Thl. P in grösseren Stücken in einen sauerstofffreien Kolben gebracht und ein Tag lang verschlossen unter Schütteln erh. Das Präparat wird in  $\text{H}_2\text{O}$  eingetragen.

Kryst. ohne  $\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen sechsseitigen Säulen (Rammelsberg, A. B. 1872. 427). Ist gleich lösl. in kaltem wie warmem  $\text{H}_2\text{O}$  (in der sechsfachen Menge), unlösl. in Alk. Bis  $300^\circ$  unzersetzt (Wurtz, Ann. Pharm. 43. 322). Beim Glühen tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PH}_3$  (Rammelsberg). Es entstehen pyro- und metaphosphorsaures Calcium  $7\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 = \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{PH}_3 + 4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Verwendung. Als Arzneimittel.

**Normales Calciumphosphit**, Dicalciumphosphit  $\text{CaHPO}_3$  entsteht aus  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  und  $\text{CaCl}_2$ . Die Ausscheidung des Salzes aus der Lsg. erfolgt nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit (Rose, P. A. 9. 26).

Besitzt kryst. die Zusammensetzung  $2\text{CaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, B. 1868. 186). 1 Mol. des  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht schon bei  $100^\circ$ , der Rest dagegen erst bei 200 bis  $300^\circ$  (Rammelsberg l. c.). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht tritt Zersetzung ein. Beim Glühen wird H frei, es bleibt  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zurück. Diese Beobachtung ist nur dann in Einklang mit der Formel zu bringen, wenn auch  $\text{H}_2\text{O}$  auftritt, was auch Rose, allerdings nur in geringer Menge, gefunden hat.

**Saures Calciumphosphit**, Monocalciumphosphit  $\text{CaH}_2(\text{HPO}_3)_2$  entsteht aus der Lsg. von  $\text{CaCO}_3$  in phosphoriger Säure beim Verdunsten



im Vakuum (Wurtz, A. ch. [3] 7. 212); aus  $2\text{CaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Dulong); kryst. in Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Krystallwasser entweicht bei  $150^\circ$ . Durch Alk. in das normale Salz überführbar.

**Calciumhypophosphat**  $\text{CaPO}_3$  entsteht aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaPO}_3$ . Amorph, enthält 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das erst bei  $200^\circ$  entweicht. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , selbst in 200000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Lösl. in Essigsäure (Salzer, A. 194. 36).

**Monocalciumhypophosphat**  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$  entsteht: 1. Aus  $\text{CaPO}_3$  und  $\text{H}_2\text{PO}_3$ . Die in äquimolekularen Mengen zusammengebrachten Substanzen werden im Vakuum verdunstet; 2. aus  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$  und  $\text{CaSO}_4$  (Salzer, A. 232. 114). Monokline Kryst. (Haushofer, Z. Kryst. 9. 524). Enthalten 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Lösl. in 60 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzt sich bei  $150^\circ$  und verliert erst bei dieser T.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Calciumorthophosphate. Monocalciumphosphat**, Zweifachsaures Calciumphosphat, Eindrittelgesättigtes Calciumphosphat, Saurer phosphorsaurer Kalk  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  entsteht durch Eindampfen von Tri- oder Dicalciumphosphat mit Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (Birnbaum, Berzelius). Zur Entfernung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  muss mit absolutem Alk. und Ae. gewaschen werden (Stoklasa, Landw. Versuchsstat. 38. 197). Die Lsgn. werden über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Krystallisiren gebracht.

Eigenschaften. Rhombisch mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirend (Haushofer, Kryst. 7. 265). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., sehr hygroskopisch (Birnbaum und Pacnard), bestritten von Erlenmeyer (Verh. der math.-phys. Kl. der bayr. A. 1872. 209), bestätigt von Birnbaum (B. 1873. 898), widerlegt von Stoklasa. Nur in Gegenwart von freier  $\text{H}_2\text{PO}_4$  hygroskopisch. An ges. feuchter Luft werden in 16 Tagen 97,7, in 28 Tagen 226 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert (Birnbaum, Z. [2] 7. 131). In 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  unzersetzt lösl., mit geringeren Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  (10 bis 40 Thln.) tritt Bildung von  $\text{CaHPO}_4$  ein (Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7. 225; B. 9. 1839). Die Zersetzung verläuft verschieden je nach der Menge des  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Thl. in  $200\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Stoklasa). Unzersetzt lösl. in verd. Säuren und Gypswasser (Birnbaum). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $280^\circ$  erh. entsteht  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Reynoso, C. r. 34. 795). Das Krystallwasser wird bei  $100^\circ$  abgegeben. Bei  $200^\circ$  erfolgt die Reaktion:  $2\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mit Kohle entsteht P neben  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Alk. und Salzlsgn. zersetzen es in  $\text{CaHPO}_4$ . SG. 2,020 bei  $4^\circ$  (Schröder).

**Dicalciumphosphat**, Zweidrittelgesättigtes, einfachsaures, sekundäres Calciumphosphat  $\text{CaHPO}_4$  kommt im Holze der Tectonia grandis und in einer Ausscheidung des Störs, dem sogen. Belugensteinen (Wöhler, A. 51. 437), auch als Brushit vor.

Darstellung. 1. Aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Je nach den angewandten Versuchsbedingungen bilden sich krystallinische oder schleimige Niederschläge, deren  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt gleichfalls wechselt. Nach Baer (P. 75. 152) wird beim Zusatz von  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. zu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in einer Menge, dass die saure Reaktion erhalten bleibt,  $\text{CaHPO}_4$  gefällt. Bei Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oder bei Zusatz von  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. zu mit Essigsäure angesäuertem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entsteht  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die

gelingt es, wie bereits Döbereiner und Berzelius fanden, allen Kalk an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu binden:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ . Mit  $\text{H}_2\text{O}$  findet dann wieder eine Umsetzung statt. Aus der mit  $\text{SO}_2$ -Lsg. gewonnenen Lsg. vom SG. 1,3 erhält man neben  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  Doppelverbindungen. Beim Kochen entsteht die luftbeständige Verbindung  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Gerland, J. pr. [2] 4. 97). Rotondi (B. 1882. 1441) erhält dagegen ein Gemisch von  $\text{CaHPO}_4$  und  $\text{CaSO}_3$ . Mit  $\text{CO}_2$  (0,08 Vol.-%) geht 0,61 g  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in Lsg., wobei  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{CaCO}_3$  entstehen (Liebig, A. 108. 196; Warrington). Beim Glühen mit  $\text{CO}$  entsteht P (Schlössing, C. r. 59. 384). Mit  $\text{SO}_2$  und C entsteht P, CO und  $\text{CaSO}_3$  (Berthier, A. ch. 33. 179). K, Na, Mg liefern Phosphür (Vauquelin und Thénard, J. chim. méd. 1. 17). Cl und Kohle reagiren unterhalb Rothglut nicht auf  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Cl, CO und C dagegen bereits bei niederer T. Es entstehen  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , wobei nur CO reduzierend wirkt, die Anwesenheit von C aber auch nothwendig ist. Die Reaktion erfolgt in zwei Phasen:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CaCl}_2$ ;  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 4\text{CO} + 4\text{Cl}_2 = 2\text{POCl}_3 + 4\text{CO}_2 + \text{CaCl}_2$ . Die Reaktion beginnt schon bei  $180^\circ$  und vollzieht sich gegen  $330$  bis  $340^\circ$  rasch und vollständig (Riban, C. r. 95. 1160).

**Basisches Calciumphosphat**, Calciumtetraphosphat  $3\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht aus  $\text{CaCl}_2$  und dem Natronsalz entweder in Lsgn. oder durch Schmelzen. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl., in Säuren unlösl. Unschmelzbar (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 331).

**Normales Calciumpyrophosphat**, Dicalciumpyrophosphat  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht: 1. Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Man setzt zu Kalkwasser eine Lsg. von Pyrophosphorsäure; 2. aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Baer, P. A. 75. 155) oder aus  $\text{CaCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Man vermischt  $\text{CaCl}_2$  mit Pyrophosphorsäure und setzt  $\text{NH}_3$  hinzu. Erst wenn dies geschehen, erfolgt die Ausscheidung des Salzes (Rose, P. A. 76. 16). Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unzersetzt lösl. in Säuren und daraus krystallinisch zu erhalten. Kryst. mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Baer), von denen 1,5 Mol. beim Glühen entweichen (Schwarzenberg, A. 65. 145), während bei  $100^\circ$  3,5 Mol. abgegeben werden (Baer). Wird von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $280^\circ$  in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  zersetzt (Reynoso, C. r. 34. 795). Von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  selbst beim Kochen nur schwer zersetzt.

**Monocalciumpyrophosphat**, Saures Calciumpyrophosphat  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht aus  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und der berechneten Menge Oxalsäure. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., kryst. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Tafeln (B. 7. 478).

**Normales Calciummetaphosphat**, Calciummonometaphosphat  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  entsteht aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Lsg. von  $\text{CaCO}_3$  in überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird zur Trockne gebracht und auf  $316^\circ$  erh. (Maddrell, A. 61. 61). Weisses,  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Pulver. In  $\text{H}_2\text{O}$ , ebenso in Säuren unlösl. Wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt.

**Dicalciummetaphosphat**  $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KP}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; enthält sehr fest gebunden 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Wird durch  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  nicht zersetzt, aber durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Hitze (Fleitmann, P. 78. 255).



**Calciumhexametaphosphat** entsteht (H. Lüder, Z. anorg. Ch. 5. 15) durch Fällen von Ca-Salzen mit Natriumhexametaphosphat als harziger Niederschlag. Durch heisses Wasser leicht in Pyrophosphat überführbar.

### Calcium und Arsen.

**Calciumarsenit**  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$  ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die aus Chlorcalciumlsgn. und Arseniten entstehenden Niederschläge scheinen keine konstante Zusammensetzung zu haben.

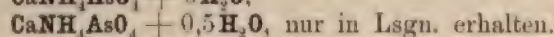
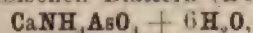
**Calciumarseniat**  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Arsensäure und Kalkwasser, aus  $\text{CaCl}_2$  und ammoniakalischer Kaliumarseniatlsg. (Kotschoubey, J. pr. 49. 189). Zweifelhaft ist, ob auch aus  $\text{CaCl}_2$  und einfachsaurem Kaliumarseniat das neutrale Salz entsteht (Mitscherlich). Je nach den Bedingungen der Fällung enthält das Salz 2 oder 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlsl.

**Saures Calciumarseniat**  $\text{CaHAsO}_4$  findet sich als Pharmakolith und Haidingerit. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Kryst. werden aus dem neutralen Salze durch Lösen in Arsensäure erhalten. Durch langsame Diffusion der Lsgn. von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und Dinatriumarseniat entstehen Kryst., die mit Pharmakolith identisch sind (Dufet, C. r. 106. 218). Entsteht aus  $\text{CaCl}_2$  und Dinatriumphosphat mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (Kotschoubey, J. pr. 40. 247; Debray), mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (Salkowsky, J. pr. 104. 155).

**Calciumpyroarseniat**  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$  entsteht aus Kalk und Kaliummetaarseniat beim Zusammenschmelzen in orthorhombischen Prismen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  wenig zersetzt werden (Lefevre, C. r. 108. 1058).

**CaKAsO<sub>4</sub>** entsteht beim Schmelzen von Kaliumpyro- und -orthoarseniat mit Kalk. Die analoge Natriumverbindung entsteht aus den Natriumarseniaten unter Kochsalzzusatz.

**$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{Na}_4\text{AsO}_4$**  entsteht aus Natriummetaarseniat in schiefrhombischen Blättern (Lefvire l. c.). Ausserdem sind bekannt:



**Calciumsulfarsenite.** Lässt man eine mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  ges. Lsg. von  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eintrocknen, so entsteht  $\text{CaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  als braune Masse. Im Vakuum bilden sich seideglänzende, gelbliche Prismen. Bei der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  bleibt ein amorpher, flockiger Rückstand  $\text{CaS} \cdot 4\text{As}_2\text{S}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht  $\text{CaS} \cdot 9\text{As}_2\text{S}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg., in welcher 3 Aeq. Sulfobasis auf jedes Aeq. Sulfid vorhanden war, lieferte beim Verdunsten im Vakuum vierseitige, weisse, perlmutterglänzende Prismen  $7\text{CaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ , luftbeständig, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer lösl. (Nilson, J. pr. [2] 14. 54). Berzelius erhielt aus einer Lsg. durch Fällen mit Alk.  $3\text{CaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  (Köngl. Wenskaps Akademiens Handlingar 1825. 288).

gleiche Verbindung entsteht nach Böhdeker's Methode (A. 69. 206). Der aus  $\text{CaCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhaltene Niederschlag wird mit der gleichen Menge in salpetersaurer oder salzsaurer Lsg. versetzt. Ueberschuss von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  ist zu vermeiden. Besser ausgebildete Kryst. erhält man durch Diffusion von  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Drevermann, A. 87. 120; Vohl, A. 88. 114). — Aus  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und Säuren. Percy (Phil. Mag. [3] 26. 194) und Reichardt (A. P. [3] 2. 236) wenden  $\text{CO}_2$  an, Gerland  $\text{SO}_2$ , Vorbringer (Fr. 9. 457)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . — Aus  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. — Aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Debray, A. ch. [3] 61. 424).

Eigenschaften. Wasserfrei nach der letzten Methode in kleinen Kryst. erhalten. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  in mikroskopischen Prismen (Böhdeker). Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei  $100^\circ$  sehr langsam (Erlenmeyer), noch nicht vollständig bei  $150^\circ$  (Böhdeker). Ausserdem wurde folgender  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt beobachtet: 0,5  $\text{H}_2\text{O}$  (Gerland), 0,67  $\text{H}_2\text{O}$  (Raewsky Skey, Ch. N. 22. 61), 5,4 (Dusart und Pelouze, C. r. 66. 1327), 0,16 (Vorbringer, Fr. 9. 497). In  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl. Nach Birnbaum sind 0,135 bis 0,152 Thle.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., nach Dusart und Pelouze 0,28. Leichter lösl. in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , essigsaurom Natrium (Birnbaum). In 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  mit 2,2 g  $(\text{HN}_3)_2\text{SO}_4$  sind 79,2 mg, in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  mit 2 g  $\text{NaCl}$  66,3 mg, in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  mit 3 g  $\text{NaNO}_3$  78,9 mg  $\text{CaHPO}_4$  lösl. (Liebig, A. 106. 185). Wird beim Kochen mit der zehnfachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  in Monocalciumphosphat  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zerlegt. Die Umsetzung ist nicht vollständig, da die Reaktion umkehrbar ist. In der Kälte kann jedoch die Zerlegung vollständig werden (Delattre, Bl. [2] 35. 358). Besonders lösl. ist  $\text{CaHPO}_4$  in citronensaurem Ammonium. Der Grund hierfür ist noch nicht völlig aufgeklärt. Nach Herzfeld und Feuerlein (Fr. 1881. 191) Doppelsalzbildung, nach Grupe und Tollens (P. 1881. 1042) Zersetzung. Lösl. in  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  (Berzelius). In verd. Essigsäure löslicher wie in konz. (Birnbaum). In  $\text{SO}_2$  lösl. (Gerland, J. pr. [2] 4. 123). Beim Glühen entsteht Pyrophosphat. Geht mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  in sekundäres Salz über. Der Prozess ist umkehrbar (Joly und Sorel, C. r. 118. 738).

Anwendung. Die sauren Calciumphosphate (Superphosphate) werden als Dünger benutzt.

**Tricalciumphosphat**, Neutrales, normales Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  kommt als Ornithit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Sombroeroguan (Julien), im Schmelz der Zähne vor, macht über die Hälfte der Knochen aus (Berzelius, Heintz, v. Bibra), bildet 83 bis 85% der Knochenasche, findet sich mit  $\text{CaF}_2$  verbunden als Apatit, auch als Phosphorit, Osteolith.

Bildung und Darstellung. Aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Warrington). — Aus  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NH}_3$ . Man kann entweder die  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. durch die Mischung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$  fällen (Warrington) oder die Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in die mit  $\text{NH}_3$  versetzte Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  bringen (Berzelius). — Aus  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_3$ . Die Reaktion beruht auf dem gleichen Prinzip wie die ersten Methoden, Füllen von  $\text{CaCl}_2$  mit Alkaliphosphat  $\text{R}_3\text{PO}_4$ . Gewinnung aus den P-Schlacken bei der Entphosphorung des Roheisens in der Bessemer-



berne (Thomas, Ch. C. 1881. 671). Die Schlacken werden in  $H_2O$  gebracht, granuliert und nach Entfernung des Fe durch Magnete im Pulverform mit gewöhnlicher HCl behandelt. Die Leg. wird mit CaO versetzt und der rohe Niederschlag nach dem Trocknen und Vermischen mit  $Na_2SO_4$  (auf 3Na, 0.1 P) und gepulverter Kohle unter Luftzutritt gegläht. Die aus dem Ofen kommende Masse wird durch Auslaugen und Versetzen mit Kalk auf  $Ca_3(PO_4)_2$  verarbeitet.

Eigenschaften. Der gelatinöse Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine weisse amorphe Masse. Der Niederschlag enthält  $H_2O$  und zwar in wechselnden Mengen. Warrington (Soc. Ch. Ind. [2] 11. 983) fand 2 Mol.  $H_2O$ , Wittstein (Pharm. Viertelj. 15. 1879)  $5H_2O$ , Ludwig (A. P. [2] 69. 286)  $5\frac{1}{2}H_2O$ . Das  $H_2O$  entweicht im Laufe der Zeit. Ludwig fand nach 3 Jahren  $3.5 H_2O$ , beim Erhitzen auf  $100^\circ$  1 Mol. Durch  $H_2O$  wird  $Ca_3(PO_4)_2$  schon in der Kälte versetzt. Die Löslichkeit des  $Ca_3(PO_4)_2$  kann daher nicht genau angegeben werden, wahrscheinlich auch wegen des schwankenden  $H_2O$ -Gehaltes. 1 g des frisch gefällten Salzes ist in 12500 Thln.  $H_2O$ , 1 g des geglähten in 30000 Thln.  $H_2O$  lös. (Völcker). Die Löslichkeit schwankt von 9900 bis zu 28900 Thln.  $H_2O$  (Warrington). In Salzlsgn. ist  $Ca_3(PO_4)_2$  viel löslicher als in  $H_2O$ . 1 l 0.2%ige NaCl-Lsg. vermag 45.7 mg  $Ca_3(PO_4)_2$  zu lösen, 0.3%ige  $NaNO_3$  33 mg  $Ca_3(PO_4)_2$  (Liebig, A. 106. 185), 1 l mit 0.08 NaCl vermag 317.5 mg  $Ca_3(PO_4)_2$  zu lösen (Lassaigne, J. Chem. méd. [3] 3. 11). 1 l 1%ige  $NH_4Cl$ -Lsg. löst zwischen 7 und  $12.3^\circ$  50.5 bis 52.2 mg, 1 l 10%ige Lsg. 231 mg bei  $17.3^\circ$  (Warrington). 1 l 0.23%ige Lsg. von  $(NH_4)_2SO_4$  löst 76.7 mg (Liebig l. c.). Ebenso ist  $H_2O$ -freies  $Ca_3PO_4$  in den Lsgn. der genannten Salze lös. Die Löslichkeit in den  $NH_4$ -Salzen der Säuren auf 100 Thle. der letzteren berechnet ist nach Terrell (Bl. [2] 35. 548):

HCl	$HNO_3$	$H_2SO_4$	Essigsäure	Weinsäure	Citronensäure	Aspfelsäure
0.655	0.306	0.150	0.255	4.56	7.105	1.125

100 Thle. HCl vom 1.153 SG. (31%ig) lösen (Bischof, Schw. 67. 30) bei  $17^\circ$  und einer Verdünnung mit

0 Thln. $H_2O$	25.3 Thle.	10 Thln. $H_2O$	68.0 Thle. $Ca_3P_2O_8$
1	45.0	13	71.9
4	62.3	16	69.5
7	64.7	19	69.7

Zersetlich durch  $H_2O$  und Säuren. HCl reagiert nach der Gleichung  $Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = CaH_2(PO_4)_2 + 2CaCl_2$ . Verd.  $H_2SO_4$  liefert zunächst  $CaH_2(PO_4)_2$ , auch wenn weniger Säure als der Gleichung  $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 4CaH_2(PO_4)_2 + 2CaSO_4$  entspricht, angewandt wurde. Dagegen reagiert das gebildete Salz langsam beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen nach der Gleichung  $CaH_2(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = CaHPO_4$  (Armsby, J. pr. [2] 13. 333). Kolb (C. r. 78. 825) findet dagegen, dass sich bei Anwendung der der Gleichung  $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_2(PO_4)_2 + 2CaSO_4$  entsprechenden Mengen zunächst  $H_2PO_4$  in freiem Zustande abgespalten. Diese reagiert dann weiter auf  $Ca_3(PO_4)_2$ . Bei Anwendung genügend grosser  $H_2SO_4$ -Mengen.

1 Thl.  $\text{Ca(OH)}_2$ , 3 Thln. Zucker und 6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Kryst. vom SG. 1,783 (Pelouze), 1,75 (Salem Horstmar, A. 60. 179).

Bildungswärme aus  $\text{Ca, O}_2, \text{CO}$  pro Molekül 240600, aus  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  pro Molekül 42490 cal. (Thomsen, B. 1879. 2031).

**Calciumcyanid**, Cyancalcium  $\text{Ca(CN)}_2$  entsteht beim Glühen von Calciumeiscyanür unter Abschluss der Luft und Auslaugen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; aus Kalkhydrat und  $\text{HCN}$ . Würfelförmige Kryst., deren Lsg. beim Abdampfen sich zersetzt. Wird auch durch  $\text{CO}_2$  leicht zersetzt.

## Calcium und Silicium.

**Siliciumcalcium**. Darstellung. 20 g kryst. Si werden fein zerrieben mit 200 g geschmolzenem, noch warmem  $\text{CaCl}_2$  vermengt in einen trockenen, warmen Cylinder eingetragen. Man fügt 23 g Na hinzu und trägt die Masse in einen glühenden hessischen Tiegel ein, dessen Boden mit NaCl bedeckt ist, worüber sich 23 g Na befinden. Ueber das Gemisch breitet man nochmals NaCl. Man erh. schliesslich bis zum S. des Roheisens. Das Siliciumcalcium ist als Regulus zusammengeschmolzen (Wöhler, A. 125. 255; 127. 257).

Zusammensetzung annähernd  $\text{CaSi}_2$ . Bleigraue, krystallin. Masse, bisweilen hexagonale Kryst. Entwickelt mit  $\text{H}_2\text{O}$  H.  $\text{HNO}_3$  ist ohne Wirkung,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure entwickeln H. Bei der Einwirkung von konz.  $\text{HCl}$  entsteht orangegelbes Silicon  $\text{Si}_8\text{H}_4\text{O}_6$ , verd.  $\text{HCl}$  liefert einen schwefelgelben Körper  $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{10}$ .  $\text{SO}_2$  ist allein ohne Wirkung, in Gegenwart von  $\text{HCl}$  entstehen kupferfarbene, leicht zersetzliche Blätter,  $\text{SeO}_2$  liefert eine zinnoberrothe Substanz,  $\text{TeO}_2$  einen grauschwarzen Körper (Wöhler, A. 127. 257).

**Calciumsilikate** (besonders Doppelsilikate) finden sich in zahlreichen Mineralien, auch ist Calciumsilikat ein Hauptbestandtheil des Glases. Wollastonit (Tafelspath)  $\text{CaSiO}_3$  bildet monokline Kryst. vom SG. 2,78 bis 2,91. Er entsteht häufig in Hochöfen, auch beim Schmelzen von  $\text{SiO}_2$  mit Kalk und Ueberschuss von  $\text{CaCl}_2$  (Lechartier; C. r. 1868. 67. 41), von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CaCO}_3$  (C. r. 1882. 94. 227). Gorgeu (C. r. 1884. 99. 256) erhielt bei Zusammenschmelzen von gefällter Kieselsäure mit  $\text{CaCl}_2$  in Gegenwart von Wasserdampf und etwas NaCl Wollastonit, ohne NaCl Calciumorthosilikat  $\text{CaSiO}_4$ . Der künstliche Wollastonit scheint mit dem natürlichen in den physikalischen Eigenschaften nicht völlig übereinzustimmen. Als Neubildung findet sich Plombierit  $\text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  in traubigen Ueberzügen. Okenit ist  $\text{H}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Wasserglaslösung wird durch  $\text{CaCO}_3$  nach Kuhlmann unter Bildung von wasserhaltigem Calciumsilikat zersetzt, nach Kobell nur beim Kochen und nach Bischof gar nicht. Becquerel erhielt Kryst. von Calciumsilikat bei Diffusion von Calciumacetat und Kaliumsilikat durch eine Membran (C. r. 79. 82).

**Calciumorthosilikat**  $\text{CaSiO}_4$  ist nach Le Chatelier ein Bestandtheil des Portlandcements.

**Calciummetasilikat**  $\text{CaSiO}_3$  wird aus verd. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  mit



überschüssigem Natriumsilikat gefällt (Ammon, Silikate der Alkalien und Erden. Köln 1862).

Heldt (J. pr. 94. 143) erhielt aus Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  durch Wasserglas allmählich krystallin. werdendes  $\text{CaSi}_3\text{O}_7$  und durch Verreiben von Aetzkalk mit konz. Wasserglaslsg.  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Nach Landrin (C. r. 96. 841) bildet Kieselsäure mit Kalkwasser  $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$ .

**Calciumchlorosilikat**, Calciumsilicochlorid  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$  erhielt Le Chatelier (C. r. 99. 276) aus Kalk und Kieselsäure bei Gegenwart von geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$  in mikroskopischen rektangulären Tafeln. Lösungswärme in verd.  $\text{HCl}$  (1 Aeq. in 1 l) 36 Cal.

**Calciumfluosilikat**, Calciumsilicofluorid entsteht beim Glühen von Kalk in Siliciumfluorid als glasartige oder krystallinische Masse (Deville, C. r. 52. 782). Eine Lsg. von Kalk in Kieselfluorwasserstoffsäure gibt bei Verdampfen  $\text{CaFl}_2 \cdot \text{SiFl}_4$  in tetragonalen Prismen, die sich ohne Zersetzung in  $\text{HCl}$  lösen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{CaFl}_2$  zersetzt werden.

**Calciumsilicophosphate** fanden Carnot und Richard (C. r. 97. 316; D. 250. 330) als durchsichtige, blaue Kryst. in Schlacken von der Entphosphorung des Eisens. Die Zusammensetzung  $8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot 36\text{CaO}$  entspricht der Formel  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{CaO}$  oder  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_3\text{SiO}_4$ . Aehnliche Kryst. von  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  fanden Stead und Ridsdale in Thomasschlacke.

## Calcium und Zinn.

**Calciumstannat**  $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$  entsteht aus Kaliumstannat und überschüssiger  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. zunächst als gelatinöser Niederschlag, der aber bei  $100^\circ$  krystallinisch wird. Zusammensetzung  $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wasserfrei aus  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  und wenig  $\text{CaO}$  beim Schmelzen in Würfeln oder Octaëdern, bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  anstatt  $\text{CaO}$  dargestellt in Nadeln (Ditte, C. r. 96. 701).

**Calciumsilicostannat**  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  erhielt Bourgeois (C. r. 104. 231) beim Schmelzen von 3 Thln. Kieselsäure und 4 Thln. Zinnsäure mit  $\text{CaCl}_2$  und Wasserdampf als weisses, glänzendes, krystallin. Pulver; beständig gegen Alkalien, Säuren und  $\text{KHSO}_4$ . Schmelzbar beim S. des Al.

Schellbach.

## Calcium und Antimon.

**Calciumantimoniat**  $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$  entsteht aus antimonsaurem Kalium und Chlorcalciumlsg. wasserfrei; aus antimonsaurem Natrium und Chlorcalcium in der Siedehitze mit  $5\text{H}_2\text{O}$  (Heffter, P. A. 86. 418; 98. 293).

## Calcium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffcalcium**, Acetylencalcium  $\text{CaC}_2$  entsteht durch 15 bis 20 Minuten langes Erhitzen eines Gemenges von 120 g  $\text{CaO}$  (aus Marmor) mit 70 g Zuckerkohle in dem von Moissan angegebenen elektrischen Ofen bei einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt. (Moissan, C. r. 118. 50). Die Reaktion verläuft nach:  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ . Auch aus  $\text{CaCO}_3$  in gleicher Weise:  $\text{CaCO}_3 + 4\text{C} = \text{CaC}_2 + 3\text{CO}$ . Goldglänzende, undurchsichtige Kryst. Unlös., H ist wirkungslos, Cl reagiert bei  $245^\circ$ , Br bei  $350^\circ$ , J bei  $305^\circ$ , O bei Rothglut (Oxydation zu  $\text{CaCO}_3$ ), S dampfförmig bei  $500^\circ$  (Bildung von  $\text{CaS}$  und  $\text{CS}_2$ ); P-Dampf verwandelt es in Calciumphosphid, As in As-Verbindung. Fl liefert bei hoher T. eine Verbindung von C, Ca und Fl. Sb bildet eine krystallin. Legirung.  $\text{H}_2\text{O}$  liefert reines Acetylen, Wasserdampf bei Dunkelrothglut C,  $\text{CaCO}_3$ , H und Acetylen. Rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert wenig, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lebhafter. Verd.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und HJ wirken wie  $\text{H}_2\text{O}$ , trockener  $\text{HCl}$  bei Rothglut liefert viel H, Alkohol gibt bei  $180^\circ$  Acetylen und Calciumäthylat (Moissan l. c.).

**Calciumkarbonat**  $\text{CaCO}_3$ ; MG. 99,66; 100 Thle. enthalten 40,04 Ca, 12,01 C, 47,95 O. Vorkommen. Als Kreide und Kalkstein in kompakten, amorphen Massen, als Marmor krystallinisch, kryst. als Kalkspath und Aragonit. Findet sich in den Pflanzenzellen, sowie im Skelett der Thiere, in den Schalen der Mollusken, im Panzer der Krustenthiere, in Korallen (Leydolt und Rose, A. B. 1888). Gelöst im Quell- und im Meerwasser (Ph. C. 1849. 826).

**Darstellung und Bildungsweisen.** Sowohl im trockenen wie im feuchten Zustande wird  $\text{CO}_2$  von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  absorbiert (vergl. über die Schnelligkeit Wolters, D. 196. 343), während  $\text{CaO}$  nur bei höherer T. trockenes  $\text{CO}_2$  aufnimmt, ohne jedoch das normale Salz zu bilden (Raoult, C. r. 92. 189; Rose, P. 86. 279; Kolb, Bl. [2] 6. 11). Aus Ca-Salzen wird  $\text{CaCO}_3$  durch kohlensaure Alkalien, am besten aus heissen Lsgn. durch Ammoniumkarbonat gefällt (Smith, A. 159. 84). Ueber Besonderheiten der Struktur der Fällung, die je nach den Bedingungen amorph oder krystallinisch sein kann, liegen Beobachtungen von Rose (P. A. 42. 354; 43. 43) und Pettenkofer (J. pr. 82. 32; Spl. 2. 23) vor.

**Eigenschaften.** Kryst. in hexagonalen Rhomboëdern, die meist hemiëdrisch sind, als Kalkspath, isomorph mit  $\text{NaNO}_3$ . Der farblose und durchsichtige Kalkspath besitzt die Eigenthümlichkeit, das Licht doppelt zu brechen, und heisst Isländischer Doppelspath.



Eine andere Modifikation ist der Aragonit, der rhombische Säulen bildet und mit  $\text{SrCO}_3$  isomer ist. Die beiden Formen können in einander übergeführt oder künstlich aus amorphem  $\text{CaCO}_3$  erhalten werden. Die Aragonitform entsteht durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in  $\text{Ca(OH)}_2$  in der Wärme. In der Kälte erhält man dagegen die Form des Kalkspaths (Rose). Ebenso entsteht aus verd. siedenden Lsgn. von  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  die Aragonitform, in kalten oder stark konz. siedenden Lsgn. die Form des Kalkspaths (Rose). Die gleichen Verhältnisse zeigen sich überhaupt bei allen Darstellungsweisen des  $\text{CaCO}_3$ . Die Abscheidung des  $\text{CaCO}_3$  in rhombischen Säulen kann auch durch Gegenwart verschiedener Salze in den Lsgn.  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  bewirkt werden (Credner, J. pr. [2] 12. 292). Durch Erhitzen von trockenem Aragonit entsteht Kalkspath. SG. des Kalkspaths 2,70 bis 2,72, des künstlichen 2,716, des Aragonits 2,93 bis 2,95, des künstlichen 2,949, des amorphen  $\text{CaCO}_3$  2,716 (Rose, P. A. 42. 353). In  $\text{H}_2\text{O}$  ist  $\text{CaCO}_3$  fast unlöslich. 1 Thl.  $\text{CaCO}_3$  ist in 16600 Thln. kaltem, 8860 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$  löslich (Fresenius), in 50000 Thln. (Bineau). In 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$  sind 13 mg  $\text{CaCO}_3$  löslich (Schlössing, C. r. 74. 1552). 1 Thl.  $\text{CaCO}_3$  löst sich bei  $8,7^\circ$  in 99500 Thln., bei  $23,8^\circ$  in 80040 Thln. Wasser (Holleman, Z. phys. Ch. 12. 125). Leichter löslich ist  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Thl.  $\text{CaCO}_3$  löst sich bei  $0^\circ$  in 1428 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , das  $\text{CO}_2$  enthält, bei  $10^\circ$  in 1136 Thln. (Lassaigne, J. pr. 44. 248). Caro (A. P. [3] 4. 145) findet, dass 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  bei erhöhtem Druck 3 g  $\text{CaCO}_3$  löst. Schlössing (C. r. 74. 1552) fand folgende Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ :

Druck der $\text{CO}_2$ in mm	Gelöste $\text{CO}_2$ u. $\text{CaO}$ im l in mg bei $16^\circ$	$\text{CaCO}_3$ in mg	Druck der $\text{CO}_2$ in mm	Gelöste $\text{CO}_2$ u. $\text{CaO}$ im l in mg bei $16^\circ$	$\text{CaCO}_3$ in mg
0,000504	60,96	74,6	0,1422	—	533
0,000808	72,11	85	0,2538	1072	663,4
0,00333	123,00	137,2	0,4167	1500	787,5
0,01387	218,4	223,1	0,5533	1846	885,5
0,0282	310,4	296,5	0,7297	2270	972
0,05008	408,5	360	0,9841	2864	1086

$\text{NH}_4$ -Salze, nicht aber K- oder Na-Salze befördern die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (Drechsel, J. pr. [2] 16. 169). 1 g  $\text{CaCO}_3$  ist bei  $10^\circ$  in 3,98 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 8,38 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 14,438 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  löslich (Bertrand, Mon. [3] 10. 477). Beim Erhitzen von  $\text{CaCO}_3$  entwickelt sich  $\text{CO}_2$ , und zwar von  $850^\circ$  an (Debray, C. r. 64. 603). Wird die  $\text{CO}_2$  zurückgehalten, so erreicht die Zersetzung eine Grenze, welche von der T. und dem Druck der  $\text{CO}_2$  abhängig ist (bei  $860^\circ$  unter 85 mm Druck, bei  $1040^\circ$  unter 520 mm Druck). Bei langsamem Abkühlen nimmt das  $\text{CaO}$  alle  $\text{CO}_2$  wieder auf, bei schneller Abkühlung nicht, weil die Verbindungs-T. bei Rothglut liegt. Im geschlossenen Gefäß schmilzt  $\text{CaCO}_3$  bei hoher T. und erstarrt marmorartig, körnig krystallin. (J. Hall, Edinb. Transact. V.; Rose und Siemens, P. A. 118. 565).

$\text{CaCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  erhält man beim Stehenlassen einer Lsg. von

Durch Glühen grösserer Mengen von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  wird  $\text{SrO}$  kryst. in Würfeln erhalten, SG. 4,75 (Brügelmann, P. A. [2] 2. 466, 4. 277). Lösungswärme 24340 (Thomsen), 26800 cal. (Berthelot), Kontraktionsenergie 42 (Hagemann, Molekularvolumen, Berlin). Verbindet sich nicht mit wasserfreier  $\text{CO}_2$  bei gewöhnlicher T. (Scheibler, B. 1886. 1973), dagegen bei der T. des erweichenden Glases unter Feuererscheinung, wobei eine T. von  $1050^\circ$  entsteht (Raoult, C. r. 92. 1110). Absorbirt beim Zusammenschmelzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3 cal. (Isambert, C. r. 100. 857), wirkt bei gewöhnlicher T. nicht auf  $\text{H}_2\text{S}$  ein (Isambert l. c.). Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung als  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Lösl. in Zuckerlsgn., Löslichkeit steigt mit der vorhandenen Zuckermenge bei gleicher T. im arithmetischen Verhältniss:

T.	3	15	24	$40^\circ$
auf 10 g Zucker $\text{SrO}$	1,21	1,48	1,87	3,35 g
Diff. für 1% Zucker $\text{SrO}$	0,085	0,092	0,132	0,207 g

(Sidersky (Ch. C. 1886. 57). Phosphorescirt tiefblau (Crookes, Proc. R. Soc. 32. 206). Neutralisationswärme:  $\frac{1}{2}$   $\text{SrO}$  mit  $\text{HCl}$  14000; mit  $\text{HFl}$  17900; mit  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  15400 cal. (Guntz, A. ch. [6] 3. 5).

### Strontiumhydroxyd.

#### Strontiumoxydhydrat, Aetzstrontian.

$\text{Sr}(\text{OH})_2$ ; MG. 120,22; 100 Thle. enthalten 85,89  $\text{SrO}$ , 14,11  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bildung und Darstellung. 1. Aus  $\text{SrO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SrO}$  verbindet sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Wärmeentwicklung. In der Technik brennt man Strontianit (erfordert höhere T. als Kalk), löscht mit  $\text{H}_2\text{O}$  und bringt zur Krystallisation. Leplay (B. 19. Ref. 860) behandelt  $\text{SrCO}_3$  mit Heizgasen und überhitztem Wasserdampf. — 2. Aus  $\text{SrCl}_2$ . Eine Lösung von  $\text{SrCl}_2$  wird mit einer heissen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. versetzt. Beim Erkalten kryst.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  aus (C. F. Claus, D.R.P. 7159; B. 1884. 242). — 3. Aus  $\text{SrS}$ . Man versetzt eine heisse Lsg. mit Schwefelbaryumlsg. Beim Erkalten kryst. neben  $\text{Ba}(\text{SH})_2$   $\text{Sr}(\text{OH})_2$  aus. Statt Schwefelbaryum ist auch  $\text{Na}_2\text{S}$  zu verwenden.  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  kann durch wiederholtes Glühen mit C, Auslaugen und Auskrystallisieren des  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  vollkommen in  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  übergeführt werden (Claus). Die Lsg. des  $\text{SrS}$  wird mit fein gepulvertem  $\text{MnO}_2$  versetzt und Luft bei  $38^\circ$  durch das Gemisch geleitet. Hierdurch werden 66% des Sulfids in  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  verwandelt, der Rest in unlösl. Hyposulfit übergeführt. Dem Mn-Niederschlag ist S beigemischt, der durch Extraktion mit Naphta gewonnen wird. Das so regenerierte  $\text{MnO}_2$  enthält etwas Naphta, dessen Anwesenheit die Bildung von Hyposulfit verhindert und die Ausbeute an  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  auf 80% erhöht (Pattinson, Pat. B. 1886. 124). Einwirkung von  $\text{ZnO}$  auf  $\text{SrS}$ :  $\text{SrS} + \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnS} + \text{Sr}(\text{OH})_2$  (de Lalande, D.R.P. 1889). — 4. Aus  $\text{SrSO}_4$ . Man glüht  $\text{SrSO}_4$  (Cölestin) mit äquivalenten Mengen Kohle und Brauneisenstein und laugt hierauf aus (Niewerth). Man reduziert Cölestin vermittelst Kohle zu  $\text{SrS}$  und behandelt letzteres mit  $\text{NaOH}$ :  $\text{SrS} + 2\text{NaOH} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S}$ .  $\text{SrS} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{NaHS}$  (Trachsel,



Soc. Ch. Ind. 5. 630). Man erh.  $\text{SrSO}_4$  mit etwas mehr als der äquivalenten Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Kohle in einem Ofen bis zur erfolgten Reduktion. Durch Ausziehen des Glühproduktes mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Auskrystallisiren gewinnt man das Hydrat direkt. Das entstandene  $\text{Na}_2\text{S}$  verhindert die Bildung von  $\text{Sr}(\text{SH})_2$ , indem es sich mit demselben bei Gegenwart von Hydroxyd vollkommen zu  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{NaHS}$  umsetzt (Mactear, D.R.P., D. 162. 287). Man erh. Cölestin mit Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Druckkessel und behandelt das erhaltene  $\text{SrCO}_3$  weiter wie oben. Zur Reinigung von kryst.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wird dasselbe in einem Muffelofen erh., bis 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entwichen sind. Die Fe-Verbindungen werden hierdurch oxydirt und etwa vorhandenes  $\text{SrS}$  in Strontiumthiosulfat, -sulfit, -sulfat übergeführt. Beim folgenden Auflösen schlägt das durch die  $\text{CO}_2$  der Luft gebildete  $\text{SrCO}_3$  die Fe-Verbindungen nieder (Trachsel, D. 262. 287).

Eigenschaften. Kryst. mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Smith, Noad (Phil. Mag. 11. 301), Filhol, Bloxam, Souchay und Lenssen, A. 99. 45, Thomsen) mit 9  $\text{H}_2\text{O}$  nach Phillips (Phil. Mag. 6. 35) und Berthelot (C. r. 76. 1109). Tetragonale, durchsichtige Kryst. (Brooke, A. Phil. 23. 287; v. Foullon, Ztschr. f. Kryst. 12. 531). Verliert durch Verwittern 7  $\text{H}_2\text{O}$  (Bloxam), so dass  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zurückbleibt. Dampfspannung: Verliert 1  $\text{H}_2\text{O}$  mit der relativen Spannung 0,73 bei 17,6°, 6  $\text{H}_2\text{O}$  mit 0,27 bei 18,5° (Müller-Erzbach, P. A. [2] 27. 623). Constitution:  $[\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ . SG. 1,911 bei 16°, 1,396 (Filhol, J. Ph. [3] 7. 271; A. ch. [3] 21. 415). SG. des wasserfreien  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  3,625 (Filhol). 100  $\text{H}_2\text{O}$  von 20° lösen 1,49  $\text{SrO}$  (Bineau, C. r. 41. 509), 100  $\text{H}_2\text{O}$  von 0° lösen 2, 100  $\text{H}_2\text{O}$  von 100° 41,66 Thle.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (Buchholz). In 100 Thln. der Lsg. sind enthalten bei:

t	Thle. $\text{SrO}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	t	Thle. $\text{SrO}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
0°	0,35	0,90	55°	2,54	6,52
5	0,41	1,05	60	3,03	7,77
10	0,48	1,23	65	3,62	9,29
15	0,57	1,46	70	4,35	11,16
20	0,68	1,74	75	5,30	13,60
25	0,82	2,10	80	6,56	16,83
30	1,00	2,57	85	9,00	23,09
35	1,22	3,13	90	12,00	30,78
40	1,48	3,80	95	15,15	38,86
45	1,78	4,57	100	18,60	47,71
50	2,13	5,46	101,2	19,40	49,75

(Scheibler, N. Ztschr. f. Rübenzucker 1881. [7] 49, 257).

Lösungswärme:  $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{Aq}$  —14640 cal. (Thomsen, B. 1883. 2613), Wärmeentwicklung der Hydratbildung 26280 cal. (Thomsen). Verbindungswärme 158,2 (Tommasi, C. r. 98. 812). Neutralisationswärme der Arsensäure:

Für das 1. Aeq. $\text{SrO}$	14,17	Für das 4. Aeq. $\text{SrO}$	1,03
" " 2. " "	12,33	" " 5. " "	1,03
" " 3. " "	3,88	(Blarez, C. r. 103. 369).	

## Strontium.

Sr; AG. 87,3; W. 2.

Geschichtliches. 1787 wurde bei dem Dorfe Strontian in Argyleshire in England ein Mineral entdeckt, das anfänglich für Witherit gehalten wurde, bis es 1790 Crawford und unabhängig von ihm Cruikshank als ein eigenthümliches Mineral erkannten. 1792 führte Hope (Transact. of the Royal Soc. Edinburgh 4. 3), zugleich mit ihm Klaproth (Cr. A. 2. 189, 1794. 1. 99), sowie Kirwan und Higgins (Cr. A. 1795. 2. 119, 205) den Nachweis, das der Strontianit aus einer neuen Erde und  $\text{CO}_2$  besteht. Davy stellte das Metall 1808 dar.

Vorkommen. Namentlich als Karbonat: Strontianit, in isomorpher Mischung mit  $\text{CaCO}_3$  als Calciostrontianit (Emmonit). Als Sulfat: Cölestin, zusammen mit  $\text{BaSO}_4$  als Barytocölestin. Als Beimengung des Gypses bei Bex (Schweiz) (Dieulafait, C. r. 96. 452). Ausserdem findet sich  $\text{SrCO}_3$  häufig als Beimengung des Aragonits auch in Kalkspath, in Heulandit (Stilbit) und Brewsterit. Ferner in Fluss-, See-, Brunnenwasser, in verschiedenen Mineralquellen. Besonders ist die Soole von Dürkheim (Bunsen, Kirchhoff, P. A. 113. 358) sowie die von Contrexeville (Dep. Vosges; Dieulafait, C. r. 95. 999) durch Sr-Gehalt ausgezeichnet. In der Asche von Fucus vesiculosus (Forchhammer, Om Sövandets Bestand. Kopenhagen 1859. 14), im Steinsalz von St. Nicolas-Varaugéville (Grandeau, A. ch. [3] 67. 190).

Darstellung. 1. Durch Elektrolyse von  $\text{Sr(OH)}_2$ . Davy (G. 32. 369) und Hare (J. pr. 18. 249; 22. 383) unterwarfen wasserhaltiges  $\text{Sr(OH)}_2$  der Elektrolyse. — 2. Durch Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{SrCl}_2$  (Bunsen und Matthiessen, A. 94. 111). Das mit etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemengte  $\text{SrCl}_2$  wird in einem dickwandigen Porzellan- oder Thontiegel geschmolzen. Der Tiegel enthält eine poröse Thonzelle, die von einem Cylinder aus Eisenblech als positivem Pol umgeben ist. Der negative Pol besteht aus einem Eisendraht, der von einer Thonröhre (Pfeifenstiel) umgeben ist, aus welcher nur ein ganz kurzes Ende Klaviersaitendraht herausragt. Die T. muss derartig geregelt sein, dass die Oberfläche des in der Thonzelle geschmolzenen  $\text{SrCl}_2$  erstarrt bleibt.



Eine Abänderung dieses Verfahrens ist von Hiller (Lehrbuch 423) vorgeschlagen worden. — 3. Durch Erhitzen von Natriumamalgam (25%) mit ges.  $\text{SrCl}_2$ -Lsg. auf  $90^\circ$  erhält man Strontiumamalgam. Dasselbe wird nach dem Trocknen unter Luftabschluss im H-Strom im eisernen Tiegel zur Rothglut erh., wobei Sr zurückbleibt (Franz, J. pr. 107. 253). — 4. Einwirkung von Natriumblei, -zinn auf geschmolzenes  $\text{SrCl}_2$  liefert Legirungen von Pb, Sn mit Sr (Caron).

**Eigenschaften.** Weisses Metall (Davy), schwach gelblich nach Matthiessen. Die Farbe soll heller als die des Ca sein, was auch von Frey (A. 183. 367) bestätigt wird. Härter als Pb und Ca, zu dünnen Blättchen ausschlagbar (Franz), walzbar und ausziehbar (Frey). SG. 2,504 bis 2,58 (Bunsen und Matthiessen), 2,4 (Franz). Schmilzt bei Rothglut, nicht flüchtig (Franz). Von den Spectrallinien des Sr treten namentlich acht hervor, eine blaue Linie  $\delta$ , orange  $\alpha$ , zwei rothe  $\gamma$  und  $\beta$ . Ultraroths Spectrum des glühenden Metalldampfes, Wellenlänge in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt:  $\lambda = 870, 961, 1003, 1034, 1098$  (schwächere Linien und Banden Becquerel, C. r. 99. 374). Modulation der Dichte in  $\frac{1}{100000}$  Einheiten bei  $15^\circ 500$ , bei  $18^\circ 522$  (Bender, P. A. [2] 20. 560). Durchmesser des Moleküls 141 (Jäger, M. 8. 498).

AG. bestimmten Marignac (Arch. phys. nat. 1. 218; A. 106. 168) und Dumas (A. ch. [3] 55. 191; A. 113. 34) aus  $\text{SrCl}_2$  zu 87,585 resp. 87,3, Pelouze (C. r. 20. 1014; A. 56. 204) zu 87,68. Marignac erhielt beim Ueberführen von  $\text{SrCl}_2$  in  $\text{SrSO}_4$  87,42 ( $\text{O} = 16$ ). Meyer und Seubert berechneten das AG. zu 87,3. Sr ist zweiwerthig.

## Strontium und Wasserstoff.

**Strontiumwasserstoff**  $\text{Sr}_2\text{H}_2$  entsteht, wenn SrO mit Mg im H-Strom im eisernen Rohr auf Rothglut erh. wird. Die graubraune Masse erh. sich an der Luft, entwickelt H und hinterlässt  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Mit  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl entwickelt sie lebhaft H (C. Winkler, B. 24. 1975).

## Strontium und Sauerstoff.

### Strontiummonoxyd.

Strontiumoxyd, Strontian, Aetzstrontian.

$\text{SrO}$ ; MG. 103,26; 100 Thle. enthalten 84,55 Sr, 15,45 O.

**Bildung und Darstellung.** Aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  oder  $\text{SrCO}_3$  durch Glühen (Smith). — Ebenso aus  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{SrJ}_2$ . — Durch Reduktion von  $\text{SrSO}_4$  mit Kohle und Zerlegung des  $\text{SrS}$  mit Wasserdampf (Zionaczynski, D. 248. 249; D.R.P. Nr. 20276).

**Eigenschaften.** Weisse oder grauweisse, poröse Masse. Amorph. SG. 4,0 (Davy), 3,93 (Karsten), 4,57 (Brügelmann), 4,611 (Filhol).

(Mulder, Scheikund. Verhandel. 1864. 116). Bei 0° lösen sich 106,2, bei 40° 205,8 Gewichtstheile des kryst. Salzes in H<sub>2</sub>O (Tilden, Ch. Soc. Ind. 45. 409).

Sied. der ges. Lsg. bei 114° (Kremers, P. 92. 499), 118,8 (Mulder), 11,745° (Legrand).

SG. der Lsg. bei 15° und einem Gehalt von

5	10	15	20	25	30	33% SrCl <sub>2</sub>
1,0453	1,0929	1,1439	1,1989	1,2580	1,3220	1,3633

(Gerlach, Fr. 8. 283).

Konz. HCl fällt einen Theil des SrCl<sub>2</sub> aus der wässerigen Lsg. (Hope). Für jedes Aequivalent Säure bleibt eine äquivalente Menge SrCl<sub>2</sub> ungelöst (Engel, C. r. 102. 619).

Löslichkeit von SrCl<sub>2</sub> bei Gegenwart von HCl:

SrCl <sub>2</sub>	HCl	Summe der Mol.	Dichte
55	0	55	1334
48,2	6,1	54,3	1304,5
41,25	12,75	54,00	1269,5
30,6	23,3	53,9	1220,0

Die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem HCl-Gehalt ab, ist grösser in der Hitze als in der Kälte und auch in mit HCl ges. Lsgn. beträchtlich. Aus den konz. Flüss. scheiden sich kryst. Hydrate mit weniger H<sub>2</sub>O ab.

Wässerige Lsg.

Lsg. bei 12°

Zus. d. Kryst.	in 1000 ccm gel. Menge	Zus. d. Kryst.	mit HCl ges. in 1000 ccm gel. Menge
SrCl <sub>2</sub>	500	SrCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	20

(Ditte, C. r. 91. 986; 92. 353).

#### Kapillarität.

T. t	SG. σ	K—k	Durchmesser d	Spez. Kohäsion (korr.) a <sup>2</sup>	Oberflächen- spannung α
6,2°	1,3357	3,779	29,0	13,17	8,800
21,5	1,3282	3,637	28,5	12,24	8,130
44,1	1,3147	3,586	34,5	11,82	7,775
70,0	1,2994	3,436	31,5	10,85	7,049

(Timberg, P. [2] 30. 545).



## Kompressibilität.

Proz.-Gehalt	T. t	Piëzometer konst. k. 10°	Kompressibilität		
			scheinbare für		wahre für 1 Atm.
			1 mm	1 Atm.	
1,24	0,01°	1,35	0,06885	52,32	53,7
1,24	16,30	1,35	0,05794	44,03	45,4
6,43	0	1,35	0,05834	44,34	45,7
6,43	18,73	1,35	0,05406	41,09	42,4
17,70	0,17	1,35	0,04507	34,26	35,6
17,70	17,57	1,35	0,04720	35,87	37,2
27,20	0	1,35	0,03847	29,23	30,6
27,20	19,69	1,35	0,04068	30,91	32,3

(Schumann, P. [2] 31. 14). Zerfliesslichkeit des Salzes bei 20°  $\varphi$  (in mm) 11,5 (Lescœur, C. r. 103. 1260). Verwitterung bei 50°  $\frac{1}{2}$  SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O  $\Phi$  (in mm) 5,6.

In absolutem Alk. unlösl., in verd. proportional dem H<sub>2</sub>O-Gehalt.

100 Thle. Alk. von

0,900	SG.	bei 0° lösen bei 18°	49,8	Thle. SrCl <sub>2</sub>
0,985	"	" " " "	47,0	" "
0,973	"	" " " "	39,6	" "
0,966	"	" " " "	35,9	" "
0,953	"	" " " "	30,4	" "
0,939	"	" " " "	26,8	" "
0,909	"	" " " "	19,2	" "
0,846	"	" " " "	4,9	" "
0,832	"	" " " "	3,2	" "

(Gerardin, A. ch. [4] 5. 156). 1 Thl. kryst. SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O löst sich in 116,4 Thln. kalten, 262 siedenden 99%igen Alk. (Fresenius, A. 59. 127).

S. 829° (Carnelley, Soc. 1876. [1] 489). Wird durch Schmelzen an der Luft alkalisch und verliert bei der Einwirkung von überhitztem H<sub>2</sub>O HCl (Kraus, P. 43. 138). Br wirkt erst oberhalb 200° auf SrCl<sub>2</sub> (Potilizin, B. 7. 733; 8. 766). Lsg. von 400 g SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O mit 1000 g H<sub>2</sub>O absorbiert 92 g Br unter Wärmeentbindung, von 6,5 cal. für 80 g Br (flüss.). Aus der Lsg. treibt Luft alles Br aus. Die SrCl<sub>2</sub>-Lsg. kann 1,3 g J aufnehmen (Berthelot, C. r. 100. 761).

**Strontiumchloridammoniak** SrCl<sub>2</sub>.8NH<sub>3</sub> entsteht aus SrCl<sub>2</sub> und trockenem NH<sub>3</sub> als lockeres, weisses Pulver, welches beim Erhitzen das NH<sub>3</sub> verliert.

**Strontiumchlorit** Sr(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> entsteht durch Einleiten von Chlorigsäuregas in Sr(OH)<sub>2</sub>. Zerfliesslich, zersetzt sich bei 208° in Sr(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und SrCl<sub>2</sub> (Millon, A. ch. [3] 7. 327).

**Strontiumchlorat** Sr(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht aus SrCO<sub>3</sub> und HClO<sub>3</sub> (Wächter, J. pr. 30. 324; Souhay, A. 102. 381). Beim Einleiten von Cl in siedende Lsg. von Sr(OH)<sub>2</sub> oder in warmes H<sub>2</sub>O, welches SrCO<sub>3</sub>

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  absorbiert trockene  $\text{CO}_2$  und verwandelt sich in  $\text{SrCO}_3$ , nach Finkener in basisches Karbonat. Das ganz entwässerte  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  absorbiert nur Spuren von  $\text{CO}_2$ . Letzteres schmilzt beim Erhitzen und hinterlässt bei höherer T.  $\text{SrO}$ . Es reagiert stark alkalisch und bildet mit Säuren die Salze.

Die Strontiumsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, ihre Lsgn. verhalten sich gegen Aetzalkalien,  $\text{NH}_3$ , kohlensaure, phosphorsaure, arsensaure, borsäure und oxalsaure Alkalien wie die Ba-Salze. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt in der Kälte einen voluminösen Niederschlag, der bald körnig wird und in sehr verd. Lsgn. erst nach einiger Zeit erscheint.  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  lösen den Niederschlag in bemerkenswerther Menge. Gypslsg. gibt einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von  $\text{NaCl}$  langsam löst (Unterschied von Ba). Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Sr-Salze nicht, auch nicht auf Zusatz von Alk. Kaliumdichromat fällt Sr-Salze nicht, neutrales nur konz. Lsgn. oder auch verd. neutrale oder ammoniakalische Lsgn. der Chloride bei  $70^\circ$  und bei Zusatz von 0,33 Vol. Alk. So neben Ca nachweisbar (Fresenius und Ruppert, Fr. 30. 672). Vergl. Ba-Salze. Die meisten Sr-Salze färben die Löthrohrflamme roth,  $\text{SrCl}_2$  färbt auch die Weingeistflamme.

**Strontiumsuperoxyhydrat**  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , indem man  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  fällt (Thénard, A. ch. 8. 312), oder aus  $\text{NaO}_2$  und Sr-Salz (Conroy, Soc. Ch. Ind. [2] 11. 812). Perlmutterglänzende Schuppen (Thénard). Nach 1. dargestellt mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem Baryumsuperoxyhydrat krystallisierend (Schöne, B. 6. 1172). Nach 2. dargestellt mit wechselndem Wassergehalt 8, 10, 12 Mol. (Conroy). Schwerlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren, unlösl. in  $\text{NH}_3$ , lösl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und hinterlässt  $\text{SrO}_2$  als weisses Pulver, welches bei Rothglut schmilzt und sich wie  $\text{BaO}_2$  verhält. Findet in der Bleicherei Anwendung.

## Strontium und Chlor.

### Strontiumchlorid.

#### Chlorstrontium.

$\text{SrCl}_2$ ; MG. 158,04; 100 Thle. enthalten 55,23 Sr, 44,77 Cl.

**Bildung und Darstellung.** 1. Metallisches Sr verbrennt in einer Cl-Atm. unter lebhafter Feuererscheinung zu  $\text{SrCl}_2$ . — 2. Beim Erhitzen von  $\text{SrO}$  in einer Cl-Atm. findet lebhafte Feuererscheinung statt. Es scheidet sich O ab (Weber). — 3. Wasserfreier  $\text{HCl}$  wird von erh.  $\text{SrO}$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert (Chevreul). — 4. Aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{HCl}$ . Verflüssigter wasserfreier  $\text{HCl}$  löst  $\text{SrCO}_3$  ohne Gasentwicklung (Gore). — 5. Man erh.  $\text{SrSO}_4$  (Cölestin) mit  $\text{CaCl}_2$  und Holzkohle unter Zusatz von  $\text{CaCO}_3$ . Wird die Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt, so bleiben  $\text{CaS}$  und  $\text{CaSO}$  zurück (Mactear, D. 262. 288 P.). — 6. Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in  $\text{SrS}$ , dem die äquivalente Menge  $\text{CaCl}_2$  hinzugefügt ist,



wird  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  gebildet (Wackenroder, D. 253. 440; D.R.P. 28062). — 7. Aus  $\text{SrCO}_3$ . Die bis zur beginnenden Zersetzung konz. Lsgn. von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$  werden mit der äquivalenten Menge  $\text{SrCO}_3$  unter Umrühren versetzt. Der Brei wird auf  $200^\circ$  im Frittofen erh. und die gebildete Masse ausgelaugt (Wackenroder, D. 262. 143 P.). — Zur Reindarstellung von  $\text{SrCl}_2$  lösen Barthe und Falières (Bl. 7. 106) natürliches  $\text{SrCO}_3$  oder aus  $\text{SrSO}_4$  durch Reduktion erhaltenes  $\text{SrS}$  in der zur Lsg. theoretisch notwendigen Menge 5%iger  $\text{HCl}$ . Nach dem Absetzen wird dekantirt, mit  $\text{NH}_3$  zur Fällung des  $\text{Fe}$  versetzt und das Filtr. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt. Der Niederschlag wird mehrfach durch Dekantiren mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dem 1 bis 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt ist, schliesslich mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Der nunmehr nur  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$  enthaltende Niederschlag wird in der Kälte mit überschüssigem Ammonium- oder Kaliumkarbonat in 10%iger Lsg. zwei Tage unter häufigem Schütteln digerirt. Der mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  dekantirte Niederschlag wird mit verd.  $\text{HCl}$  behandelt. Die dekantirte Lsg. wird 24 Stunden der Ruhe überlassen, auf einem mit  $\text{HCl}$  ausgewaschenen Filter filtr. und pro Liter mit 200 g  $\text{HCl}$  (SG. 1,17) versetzt. Man fügt 2 bis 3 g gefälltes  $\text{SrSO}_4$ , das sogar  $\text{BaSO}_4$  enthalten darf, hinzu und schüttelt. Die stark salzsaure Lsg. löst 2,5 pro 1000  $\text{SrSO}_4$ , während  $\text{BaSO}_4$  ausfällt. Die Lsg. wird nach dem Filtriren eingedampft und der Trockenrückstand in der dreifachen Menge dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Nach 24 Stunden wird von dem ungelösten  $\text{SrSO}_4$  abfiltr. und die Lsg. zum Krystallisiren gebracht.

Eigenschaften. Kryst. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $60$  und  $100^\circ$  in rektangulären Tafeln (Kremers, P. 92. 499; 103. 66), mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in sechseitigen hexagonalen Nadeln, die mit dem entsprechenden  $\text{CaCl}_2$  isomorph sind (Marignac, A. Min. [5] 9. 3). Kryst. nach Lehmann (Ztschr. Kryst. 8. 437) in zwei Modifikationen. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -reichere Form ist hexagonal, die  $\text{H}_2\text{O}$ -ärmere quadratisch. In 45 Tagen entweichen an trockener Luft 4,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $67^\circ$  5 Mol. (Mulder), verliert  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig bei  $100^\circ$ , absorbiren in feuchter Luft  $\text{H}_2\text{O}$ . Bindungswärme für 18 kg Krystallwasser 3190 (Frowein, O. 1. 5), nach älteren Angaben berechnet 5542, calorimetrisch bestimmt 2331 cal. (Thomsen).

SG. von  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei  $17^\circ$  1,933 (Favre und Valson), 1,921 (Buignet), 1,603 (Filhol), 1,964 bei  $16,7^\circ$  (Clarke und Mühlberg, Am. 5. 240). SG. des wasserfreien Salzes 2,80 (Karsten), 2,96 (Filhol), 3,035 bei  $17^\circ$  (Favre und Valson), 3,054 (Schröder), 2,96 bei  $0^\circ$ , 2,77 beim S. (Quincke, P. 138. 141).  $\text{SrCl}_2$  schmeckt scharf, bitter.

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

$0^\circ$	44,2 Thle. $\text{SrCl}_2$	66,5 <sup>o</sup>	88,8 Thle. $\text{SrCl}_2$
10	48,3 " "	70	89,6 " "
20	53,9 " "	80	92,4 " "
30	60,0 " "	90	96,2 " "
40	66,7 " "	100	101,9 " "
50	74,4 " "	110	109,1 " "
60	83,1 " "	118,8	116,5 " "
65	87,5 " "		

suspendirt enthält. Kryst. wasserfrei in zerfliesslichen, rhombischen, pyramidalen Kryst. beim Verdunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wächter). Bildet leicht übersättigte Lsgn. Beim langsamen Abkühlen einer heiss ges. Lsg. auf  $10^\circ$  kryst. kleine schiefwinkelige, scheinbar monosymmetrische Blättchen, aus einer stark übersättigten Lsg. lange rhombische Prismen oder Blättchen.  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus 59%iger Lsg. bei  $-40^\circ$ . Die Nadeln wachsen in 64%iger Lsg. bei  $-20$  bis  $-25^\circ$  zu vierseitigen rhombischen Prismen an, welche bei Zimmer-T. verwittern. 64%ige Lsg. erstarrt bei  $-95^\circ$  gallertartig. Nach Souchay kryst. es in zerfliesslichen Nadeln oder Körnern mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Lösli. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Wasserfrei in Alk. unlösli. Beginnt bei  $290^\circ$  O abzugeben und schmilzt, sobald es 10% O verloren hat. Ueber die Geschwindigkeit des Zerfalls vergl. Potilitzin (Z. 1889. 1. 451; B. 22. Ref. 833). Kryst. nach Potilitzin wasserfrei und in nicht zerfliesslichen rhombischen Octaëdern. Bei  $10^\circ$  liefert die heiss ges. Lsg. kleine monosymmetrische Blättchen, ausserdem vierseitige abgestumpfte Prismen mit  $3\text{H}_2\text{O}$ . Verpufft auf Kohle mit rother Flamme. SG. bei  $4^\circ$  3,152 (Schröder).

**Strontiumperchlorat**  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  bildet sich aus Ueberchlorsäure und  $\text{SrO}$ . Sehr zerfliesslich (Serullas, A. ch. 46. 304).

## Strontium und Brom.

**Strontiumbromid**, Bromstrontium  $\text{SrBr}_2$ ; MG. 246,82; 100 Thle. enthalten 35,36 Sr und 64,64 Br; entsteht aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  oder  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{HBr}$ , aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und Br, aus Sr und Br.

Eigenschaften. Kryst. mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 55. 237; 122. 216; Chemische Abhandlungen S. 3). Verwittern weder an der Luft noch über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entgegen Berthelot (A. ch. 74. 394). Schmelzen in ihrem Krystallwasser. Nadeln (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7). SG. 2,358 (Favre und Valson, C. r. 77. 579), wasserfrei 3,96 (Bödeker), 3,985 (Favre und Valson). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

0°	87,7 Thle. $\text{SrBr}_2$	59°	133 Thle. $\text{SrBr}_2$
20	99 " "	83	182 " "
38	112 " "	110	250 " "

(Kremers, P. 103. 65).

SG. der Lsg. bei  $19,5^\circ$  nach Gerlach (Fr. 8. 285) bei einem Gehalte an

5% $\text{SrBr}_2$	1,046	30% $\text{SrBr}_2$	1,332
10 " "	1,094	45 " "	1,41
15 " "	1,146	40 " "	1,492
20 " "	1,204	45 " "	1,59
25 " "	1,266	50 " "	1,694

Zerfliesslichkeit des Salzes bei  $20^\circ$   $\varphi$  in Millimeter 9,1, Verwitterung  $0,5\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\Phi$  in Millimeter 1,8 (Lescoeur, C. r. 103. 1260), 241 Thle. (1 Mol.) des wasserfreien Salzes absorbiren 8,15 Thle.



$\text{NH}_3$  entsprechend der Verbindung  $2\text{SrBr}_2 \cdot \text{NH}_3$  (Rammelsberg).  $\text{AgCl}$  setzt sich mit  $\text{SrBr}_2$  um. Prozente des entstandenen  $\text{AgBr}$  nach

4	5	22	24 Stunden
74,2	75,5	87,3	93,7

(Potilitzin, B. 1883. 3051).

Wasserfreies  $\text{SrBr}_2$  ist farblos, SG. 3,985 (Favre und Valson), schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung.

**Strontiumhypobromit**  $\text{Sr}(\text{BrO})_2$  aus Strontianwasser und  $\text{Br}$  (Balard); löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Strontiumbromat**  $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2$  entsteht aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Br}$ . Die beim Eindampfen der Lsg. von  $\text{Br}$  in  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  zunächst abgeschiedenen Kryst. von  $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2$  sind durch Umkrystallisiren von dem gleichzeitig gebildeten  $\text{SrBr}_2$  nicht zu trennen (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7); aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{HBrO}_3$  (Rammelsberg, P. A. 52. 84).

Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirend. Kleine, glänzende, prismatische Kryst. des zwei- und einhiedrigen Systems (Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 10), isomorph mit  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ . SG. 3,773 (Topsoë), an der Luft und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beständig. Es verliert das Krystallwasser über  $100^\circ$  und löst sich in 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von mittlerer T. Bei  $240^\circ$  beginnt es,  $\text{O}$  abzugeben und hinterlässt  $\text{SrO}$  und  $\text{SrBr}_2$  in wechselnden Verhältnissen je nach der angewandten T.

## Strontium und Jod.

**Strontiumjodid**, Jodstrontium  $\text{SrJ}_2$ ; MG. 340,38; 100 Thle. enthalten 25,64 Cr, 74,36 J. Beim Erhitzen von  $\text{Sr}$  in J-Dampf verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung (Bunsen und Matthiessen); entsteht aus  $\text{SrO}$  und  $\text{J}$  (Gay-Lussac), unreines,  $\text{O}$ -haltiges Produkt; aus  $\text{J}$ ,  $\text{Sr}(\text{SO}_3)$  und  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (Wagner) analog wie  $\text{BaJ}_2$ ; aus  $\text{SrS}$  und  $\text{J}$ .

Kryst. in sechseckigen Tafeln mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Croft, Ch. G. 1856. 125). SG. des wasserfreien Salzes 4,415 (Bödeker). Schmilzt bei Luftabschluss unzersetzt, bei Zutritt der Luft unter J-Verlust. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Kremers (P. 103. 65) bei

0°	164 Thle. $\text{SrJ}_2$	70°	250 Thle. $\text{SrJ}_2$
20	179 " "	100	370 " "
40	196 " "		

SG. der Lsg. bei  $19,5^\circ$  und einem Gehalte von

5%	1,045	40%	1,491
10	1,091	50	1,695
20	1,200	60	1,955
30	1,330	65	2,150

(Gerlach, Fr. 8. 285).

**Strontiumjodat**  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  entsteht beim Eintragen von  $\text{J}$  in  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lsg. (Gay-Lussac); wird aus Lsgn. von  $\text{SrCl}_2$  durch  $\text{NaJO}_3$  gefällt. Entsteht auch aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{HJO}_3$  in heisser Lsg. (Ditte, Recherches sur l'acide jodique. Paris 1870. 65).

Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  pulverig, aus heissen Lsgn., mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus verd. Lsgn. in der Kälte (Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 36; Ditte). Das mit  $6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirende Salz löst sich in 342 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , in 100 Thln. von  $100^\circ$  (Rammelsberg). Das mit  $1\text{H}_2\text{O}$  krystallisirende Salz verliert bei  $200^\circ$  sein  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg), bei  $180^\circ$  (Ditte). Das wasserfreie Salz kann kryst. durch langsames Verdampfen zwischen  $70$  und  $80^\circ$  erhalten werden (Ditte). Es liefert beim Glühen  $40,23\%$  Glührückstand und  $12,45$  O. Die Zusammensetzung des Glührückstandes ist also  $\text{Sr}_3\text{J}_2\text{O}_{12}$ , die Zersetzung erfolgt nach:  $5\text{SrJ}_2\text{O}_6 = \text{Sr}_3\text{J}_2\text{O}_{12} + 18\text{O}$  (Rammelsberg S. 72). Mit kalter  $\text{HCl}$  entwickelt es  $\text{Cl}$ .

**Monostrontiumperjodat**, Strontiummetahyperjodat  $\text{Sr}(\text{JO}_4)_2 = \text{SrO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 = \text{SrO}_2(\text{JO}_3)_2$ . Aus der Lsg. von  $\text{SrCO}_3$  in  $\text{HJO}_4$  erhält man ziemlich grosse, eingliedrige Kryst. des Hydrats  $\text{SrJ}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Hiervon entweichen 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , der Rest bei  $160^\circ$ . Das Salz ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., die Lsg. reagirt sauer (Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 55; P. 134. 402; 137. 309). Explodirt beim Erhitzen.

**Distrontiumperjodat**, Strontiumdimesohyperjodat, Strontiumhalbperjodat  $\text{Sr}_2\text{J}_2\text{O}_9$  entsteht 1. beim Fällen der salpetersauren Lsg. des  $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_9$  mit  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lsg. (Langlois, A. ch. [3] 34. 267); 2. beim Neutralisiren von  $\text{HJO}_4$  mit  $\text{SrCO}_3$  scheidet sich ein Theil des Salzes sogleich ab, ein anderer durch Verdunsten der Flüss. Beimengungen des normalen Salzes werden durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt (Rammelsberg, P. 134. 368, 499; Chemische Abhandlungen S. 55).

Nach 1. mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , nach 2. mit  $4\text{H}_2\text{O}$ , einmal mit  $1\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Rammelsberg). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert bei  $200^\circ$   $3,72\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , ein Drittel des Ganzen.

**Tristrontiumperjodat**, Strontiummesohyperjodat  $\text{Sr}_3\text{J}_2\text{O}_{10}$  entsteht aus  $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_9$  und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als voluminöser, beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  krystallinisch werdender Niederschlag (Ihre, Om öfverjodsyrans mætningskap Örebro 1869. 18).

**Pentastrontiumperjodat**, Strontiumorthohyperjodat  $\text{Sr}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$  entsteht als Rückstand beim Glühen von Halbperjodat (Rammelsberg).

## Strontium und Fluor.

**Strontiumfluorid**  $\text{SrFl}_2$  entsteht 1. beim Kochen von  $\text{SrCO}_3$  oder  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  mit  $\text{HFl}$  (Berzelius, P. 1. 20); 2. beim Zusammenschmelzen von 2 Thln.  $\text{SrCl}_2$ , 1 Thl.  $\text{NaFl}$ , 1 Thl.  $\text{NaCl}$  und Behandeln der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Röder, Krystall. Fluorverbind. 1863. 14). Nach 2. reguläre Octaëder, etwas in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., nach 1. weisses Pulver, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HFl}$ . SG. bei  $4^\circ$  4,20 bis 4,24 (Schröder).

## Strontium und Schwefel.

**Strontiummonosulfid**, Einfach-Schwefelstrontium  $\text{SrS}$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{SrSO}_4$  in einem Kohletiegel, wobei 100 Thle.  $\text{SrSO}_4$  64 Thle.  $\text{SrS}$  geben (Berthier), auch bei Reduktion von  $\text{SrSO}_4$



mit einem Drittel seines Gewichtes an Kohle. 100 Thle. glühenden  $\text{SrCO}_3$  geben, wenn  $\text{CS}_2$  in einer  $\text{H}$ -,  $\text{H}_2\text{S}$ - oder  $\text{CO}_2$ -Atm. über dasselbe geleitet werden, 80 Thle.  $\text{SrS}$  (Schöne, P. 112. 197). Man stellt aus  $\text{SrCl}_2$  und Natriumhyposulfit unter Alk.-Zusatz Strontiumhyposulfit dar und glüht dasselbe (Kern, Ch. C. 32. 137).

Weisses, nicht pyrophorisches Pulver (Schöne, P. 117. 59), phosphorescirt (Forster, P. 133. 110). Das Emissionsspectrum besitzt nur ein Maximum der Lichtstärke bei Gelb oder Grün (Lommel, P. [2] 30. 47). Nach Becquerel phosphorescirt es, aus reinem  $\text{SrCO}_3$  dargestellt, schwach grünlichblau, bei Anwesenheit von Na oder Li leuchtend grün. Zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus seiner Lsg. kryst.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , während  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  gelöst bleibt. Beim Erhitzen mit S bildet es kein Polysulfid, wohl aber beim Kochen der Lsg. mit S. Bildungswärme  $\text{Sr} + \text{S} = 99200 \text{ cal.}$  (Sabatier, A. ch. [5] 22. 5).

**Strontiumsulfhydrat**, Schwefelwasserstoffstrontium  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  entsteht kryst. durch Sättigen einer  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Verdunsten im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Berzelius, P. 6. 442); aus  $\text{SrS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  oder durch Zerlegung von  $\text{SrS}$  mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  (H. Rose). Grosse, vierseitige Säulen, an der Luft nicht verwildernd, schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser und hinterlässt  $\text{SrS}$ , wird, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt und hinterlässt  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

**Strontiumtetrasulfid**, Vierfach-Schwefelstrontium  $\text{SrS}_4$ . Durch Kochen von 5 Thln.  $\text{SrS}$  (1 Mol.) mit 4 Thln. S (3 At.) und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht eine Lsg., die nach dem Filtriren bei  $16^\circ$  oder 20 bis  $25^\circ$  im Vakuum verdunstet wird. Syrup, der bei  $8^\circ$  krystallin. erstarrt (Schöne, P. A. 117. 58).

Beim Erhitzen des bei  $15^\circ$  entstehenden Syrups auf  $100^\circ$  entstehen gelbe, zerfliessliche, warzenartige Kryst. mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Bei niederer T. entsteht die Verbindung mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , die in besonders gut ausgebildeten Kryst. durch Ueberschichten der Kryst.  $\text{SrS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit dem rothen Syrup bei  $0^\circ$  erhalten wird. Orangegelbe, durchsichtige, prismatische Kryst., zerfliesslich, schmelzen bei  $25^\circ$ , verlieren bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SrS}_4$  wird durch Alk. aus wässriger Lsg. gefällt. Die Lsg. bildet an der Luft Strontiumoxysulfid, dann S,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{SrS}_2\text{O}_3$ .

**Strontiumpentasulfid** ist nur in Lsg. bekannt. Wenn man eine Lsg. von  $\text{SrS}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  kalt mit S sättigt, so enthält die Lsg. auf 1 At. Sr 5 At. S, doch findet beim Abdampfen Zersetzung statt (Berzelius, Schöne).

**Strontiumoxysulfid**. Durch langsame Oxydation von  $\text{SrS}_4$  bei beschränktem Luftzutritt entsteht eine in rubinrothen, durchsichtigen Rhomboëdern krystallisirende Verbindung, die bereits von Gay-Lussac erhalten, aber als  $\text{SrS}_2$  angesehen wurde. Nach Schöne ist diese Verbindung  $\text{SrO} \cdot \text{SrS}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Geuther (A. 224. 178) hält sie dagegen für eine Verbindung oder ein Gemenge von unterschwefligsaurem Strontium mit Strontiumdisulfid  $\text{SrS}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{SrS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Strontiumthiosulfat**, Strontiumhyposulfit  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  entsteht durch Oxydation von  $\text{SrS}$  an der Luft in wässriger Lsg. (Herschel). Man leitet  $\text{SO}_2$  in eine Lsg. von  $\text{SrS}$ , bis Entfärbung erfolgt, und fällt das Filtr. mit Alk. (Grotthuss, Sch. 9. 334) oder dampft es ein (Gay-Lussac). Man fällt die heisse konz. Lsg. mit der berechneten Menge

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und lässt entweder kryst. oder fällt mit Alk. (Kessler, P. 74. 281).

Kryst. mit 1 oder 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden prismatischen Kryst. erhielt Kessler bei Tn. bis  $50^\circ$ . Die 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden Kryst. sind monoklin (Marignac, Recherch. 28) und sehr gross. Durch Füllen mit Alk. entstehen kleine, atlasglänzende Kryst. Verwittern an der Luft (Marignac im Gegensatz zu Gay-Lussac). Die Angabe von Gay-Lussac, dass bei  $60^\circ$  das Krystallwasser entweicht, wird von Rammelsberg (P. 56. 301; Chemische Abhandlungen S. 79) bestritten. Nach Letts entweichen 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , nach Rammelsberg sind noch bei  $180^\circ$  6%  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Der Glührückstand enthält neben SrS viel  $\text{SrSO}_3$  und  $\text{SrSO}_4$  (Rammelsberg). Löst sich in 6 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Gay-Lussac), in 4 Thln. von  $13^\circ$ , 1,75 Thln. von  $100^\circ$  (Herschel).

**Strontiumsulfid**  $\text{SrSO}_3$  entsteht durch Fällung von  $\text{SrCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; durch Erhitzen von SrO in einer  $\text{SO}_2$ -Atm. auf 230 bis  $290^\circ$  (Birnbach und Wittich, B. 1880. 651). Durch Fällung als wasserfreies Pulver, durch Verdunsten der Lsg. dieses Niederschlages in wässriger  $\text{SO}_2$  als wasserfreie krystallin. Körner oder flache, rechtwinkelige, vierseitige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung (Rammelsberg, P. 67. 240). Oxydirt sich an der Luft langsam zu  $\text{SrSO}_4$  (Muspratt, A. 50. 472). Beim Glühen entsteht ein Gemisch von SrS und  $\text{SrSO}_4$ , das gelb bis gelbgrün fluorescirt (Forster, P. 133. 106).

**Strontiumsulfat**, Normales Strontiumsulfat  $\text{SrSO}_4$ ; MG. 193,12; 100 Thle. enthalten 53,47 SrO, 46,53  $\text{SO}_3$ ; kommt in der Natur als Cölestin, in isomorpher Mischung mit  $\text{BaSO}_4$  als Barytocölestin vor, findet sich gelöst in Wasser und kommt aus diesem in den Kesselstein der Dampfmaschinen. Bloxam fand in einem Kesselstein 1,54% (Bloxam, Ch. 49. 3). Wird erhalten durch Fällung eines in  $\text{H}_2\text{O}$  gelösten Sr-Salzes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch Zusammenschmelzen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit überschüssigem  $\text{SrCl}_2$  als Kryst. (Manross, A. 82. 350).

Cölestin bildet rhombische Kryst. SG. 3,89, 3,86 (Mohs), 3,953 und 3,97 (Breithaupt), 3,96 (Beudant), 3,962 bei  $0^\circ$  (Kopp), des künstlichen 3,927 (Manross). Das gefällte Salz ist weiss, je nach den Bedingungen seiner Entstehung amorph oder krystallin. SG. 3,59 (Karsten), 3,77 (Filhol), 3,707 (Schröder). Beim mehrfachen Erhitzen mit überschüssiger, mit dem doppelten Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  verd. HCl im zusammengeschmolzenen Rohr auf  $150^\circ$  erhält man einige Millimeter lange Kryst. von Cölestin (Bourgeois, C. r. 105. 1072). In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöst. Löst sich in 6895 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , 9638 Thln. von  $100^\circ$  (Fresenius). In schwefelsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  noch schwerer lösl. 1 Thl. in 11000 bis 12000 Thln. Lösl. in HCl,  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure. 1 Thl. frisch gefälltes  $\text{SrSO}_4$  löst sich in 433 Thln.  $\text{HNO}_3$  (von 8,4%), 474 Thln. HCl (von 8,5%), 7843 Thln. Essigsäure (von 15,6%) (Fresenius). Nach 24stündiger Behandlung bei  $20^\circ$ , unter Abzug der Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$ , ergibt sich (n Verdünnungsgrad = Zahl der Kubikcentimeter verd. Säure, welche ein Milligramm-äquivalent enthalten)



n	Salzsäure	Salpetersäure	Monochlor- essigsäure	Ameisen- säure
0,2	0,29	0,73	—	—
0,5	0,96	1,46	—	—
1	1,72	2,01	0,104	0,080
2	2,20	2,44	0,133	—
10	3,25	3,22	—	—

(Ostwald und Banthisch, J. pr. [2] 29. 52).

1 g  $\text{SrSO}_4$  braucht 1256 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 91% zur Lsg. (Varenne und Pauleau, C. r. 93. 1016). Lösl. in Metaphosphorsäure, welche die Fällung  $\text{SrSO}_4$  zu verhindern vermag. 100 Thle. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen 2,2 Thle.  $\text{SrSO}_4$  (Liès Bodart und Jacquemin, C. r. 46. 1206), 100 Thle. rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen 9,77 Thle.  $\text{SrSO}_4$  (Struve, Fr. 9. 34), kochende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst 15%  $\text{SrSO}_4$  (Schultz, P. A. 133. 147). Lösl. in Alkalichloriden (Virek, C. 1862. 402). Prozentgehalt des in geschmolzenem  $\text{NaNO}_3$  lösl.  $\text{SrSO}_4$ : 1,845 (Guthrie, Soc. 47. 94).

$\text{SrSO}_4$  schmilzt bei heftigem Glühen zu einer glasartigen alkalischen Masse. Reduzirbar durch Kohle, beim Glühen in der Bunsenschen Flamme, durch CO (Jacquemin, C. r. 46. 1164). Tauscht beim Glühen mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus (Moretti, Schw. 9. 169), durch HCl bei Rothglut in  $\text{SrCl}_2$  zu verwandeln (Boussingault, C. r. 78. 593). Durch Alkalikarbonate in wässriger Lsg. vollständig zersetzbar:  $\text{SrSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (Rose). Zersetzt sich mit  $\text{BaCl}_2$  vollständig innerhalb einiger Stunden, innerhalb 137 Minuten erfolgt bereits die Umwandlung von ca. 50% des  $\text{SrSO}_4$  (Chroustchoff und Martinoff, C. r. 104. 571).

**Strontiumkaliumsulfat**  $\text{SrSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$  aus den Lsgn. beider Salze als weisses Krystallpulver, schmilzt zu einer zähen Masse (Rose, P. A. 93. 604).

**Strontiumammoniumsulfat**, in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  unlösl. Krystallpulver (Rose, P. A. 110. 296).

**Strontiumhydrosulfat**, Saures Strontiumsulfat  $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2$ . Man löst  $\text{SrSO}_4$  in konz. heisser  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und digerirt die Lsg. in der Wärme mit überschüssigem  $\text{SrSO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Schultz, P. 133. 147). Wasserfrei in Körnern krystallisirend, an feuchter Luft entstehen dagegen glänzende Blättchen mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Schmilzt unter Zersetzung, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

**Strontiumpyrosulfat**  $\text{SrS}_2\text{O}_7$  entsteht durch Vereinigung von  $\text{SrSO}_4$  mit  $\text{SO}_3$  (Schulze, B. 1884. 2. 707).

**Strontiumdithionat**  $\text{SrS}_2\text{O}_6$  entsteht aus  $\text{MnS}_2\text{O}_6$  und  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  oder  $\text{SrS}$ . Kryst. mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  in hexagonalen vierseitigen Tafeln. Die Kryst. drehen das polarisirte Licht nach links (Pape, P. 139. 224; Béchat, Bl. [2] 20. 436), bestehen aus rechts- und linksdrehenden Theilen (Bodländer, Z. Kryst. 9. 309). Nach Brauns (J. Min. 1885. 1. 96) soll diese Anomalie von Beimengungen herrühren, was aber Wyruboff (Bl. soc. min. 1885) bestreitet. Die Lsg. ist inaktiv. SG. 2,373 (Topsøe). Verwittert an der Luft nicht, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei 78° (Pape, P. A. 125. 513). In 4,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 16°, in 1,5 Thln. von 100° lösl., unlösl. in Alk. (Heeren, P. A. 7. 177), liefert beim Glühen  $\text{SrSO}_4$ .

**Strontiumtetrathionat**  $\text{SrS}_4\text{O}_6$  wird dargestellt aus Tetrathionsäure. Man neutralisirt die wässrige Lsg. mit Strontiumacetat und fällt die Lsg. mit Alk. (Kessler, P. A. 74. 255). Entsteht auch durch Eintragen von J in eine Lsg. von Strontiumthiosulfat und Fällern mit Alk. (Kessler l. c.). Dünne, leicht zersetzliche Prismen mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . In Alk. nicht unlösl., zerfällt in  $\text{SrSO}_4$ , S und  $\text{SO}_2$ .

## Strontium und Stickstoff.

**Strontiumhyponitrit**  $\text{Sr}(\text{NO})_2$  aus untersalpetrigsaurem Silber und  $\text{SrCl}_2$  bei Gegenwart von wenig  $\text{HNO}_3$  und Zusatz von  $\text{NH}_3$ . Kleine Kryst., mit 5  $\text{H}_2\text{O}$ , wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, bildet mit 30% Essigsäure feine, weisse, lösl. Nadeln von  $\text{Sr}(\text{NO})_2 \cdot \text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Strontiumnitrit**  $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$  wird dargestellt durch Glühen von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , Auslaugen und Verdampfen, wobei die Kryst. von unzersetztem  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  entfernt werden (Fischer, P. A. 74. 115). Vortheilhafter reduziert man mit Bleischwamm (Hampe, A. 125. 340); ferner aus  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{SrCl}_2$ . Wasserfreie, hygroskopische Nadeln (Lang, P. A. 118. 287). Bei  $90^\circ$  verdunstet liefert die Lsg. nicht verwitternde Octaëder mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das wasserfreie Salz ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. (Lang). Das wasserhaltige Salz ist in 90%igem Alk. lösl., in absolutem schwer lösl. (Hampe).

**Strontiumnitrat**  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; MG. 211,98; 100 Thle. enthalten 48,92  $\text{SrO}$ , 51,08  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; entsteht aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{HN}_3\text{O}$ . In der Technik wird eine Lsg. von  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  etc. mit ges. heisser  $\text{NaCl}$ -Lsg. versetzt. Aus der angereicherten Lsg. kryst. beim Abkühlen  $\text{BaCl}_2$  aus. Die kaltges. Lsg. derselben wird mit dem doppelten Volumen  $\text{HCl}$ , SG. 1,1, versetzt. Es kryst.  $\text{BaCl}_2$  aus. Aus der Mutterlauge, welche  $\text{SrCl}_2$  enthält, wird  $\text{HCl}$  abdest. und aus dem Rückstand mittelst  $\text{NaNO}_3$  das  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  gewonnen (Muck, D.R.P. Nr. 23372; B. 1883. 2324).

Kryst. wasserfrei in Octaëdern und Würfeloctaëdern beim Concentriren der Lsg. in der Wärme. SG. 2,89 (Karsten), 2,857 (Filhol), 2,962 (bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $3,9^\circ$ , Schröder), 2,98 bei  $16^\circ$  (Favre und Valson). Kryst. mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte in monoklinen Kryst. (Sénarmont, A. ch. [3] 41. 326; Laurent, A. ch. [3] 36. 352), nach Cooper und Kirwan mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . SG. 2,249 bei  $15,5^\circ$  (Favre und Valson), 2,113 (Filhol). Verliert an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$ , vollständig bei  $100^\circ$  (Brooke, Souchay und Lenssen). Schmilzt im Krystallwasser unter Zurücklassung des wasserfreien Salzes (Ordway, Sill. Am. J. [2] 27. 14), das aber nicht ohne Zersetzung schmelzbar ist. Schmilzt mit einem gleichen Gewicht eines Gemenges von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  nach gleichen Gewichten unter geringer Entwicklung von O (Mauméne, C. r. 97. 45, 1215). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $0^\circ$  39,5, bei  $100^\circ$  101,1 (Mulder), bei  $0^\circ$  40,16 (Poggiale), 43,1, bei  $100^\circ$  106,5 Thle. (Kremers, P. 92. 499), 119,25 (Poggiale). Wasserfreies löst sich in 5 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$ . Nach Mulder (Scheik. Verh. 1864. 114) lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei



5°	47,3	40°	91,3	90°	99
10	54,9	50	92,6	100	101,1
20	70,8	60	94,0	105	102,3
30	87,6	70	95,6	107,9	102,9
31,3	90,0	80	97,2		

SG. bei 19,5° und einem Gehalte an

5 Proz. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,041	25 Proz. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,235
10 " "	1,085	29 " "	1,292
15 " "	1,131	35 " "	1,354
20 " "	1,181	40 " "	1,422

(Gerlach, Fr. 8. 286).

Ges. Lsg. mit 113 Thln.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  siedet bei 107,5 bis 108° (Kremers), 106,8° (Griffith), 107,9° (Mulder). In Salpetersäuremonohydrat unlösl. (Schultz, W. J. [2] 5. 531). Lösl. in 8500 Thln. absoluten Alk., in 60000 Thln. gleicher Volumina Alk. und Ae. (H. Rose, P. 110. 296). Relative Dampfspannung 0,61 bei 12,4° (Müller-Erbach, P. [2] 27. 263).  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  wird in der Feuerwerkerei zu Rothfeuer benutzt.

## Strontium und Phosphor.

**Strontiumphosphoret**, Phosphorstrontium wird wie Calciumphosphoret erhalten und hat analoge Eigenschaften.

**Strontiumhypophosphit**  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  aus  $\text{SrCO}_3$  und unterphosphoriger Säure, entsteht auch beim Kochen von  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  mit P. Luftbeständige Blättchen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich beim Erhitzen nach:  $7\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 = \text{Sr}(\text{PO}_3)_2 + 3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{PH}_3 + 4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Wurtz, A. 58. 52; Rammelsberg, J. 1872. 208).

**Strontiumphosphit**  $\text{SrHPO}_3$  entsteht durch Versetzen der Lsg. von  $\text{PCL}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{SrCl}_2$  und etwas  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 136); krystallin., enthält 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ist in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöst., zersetzt sich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung eines basischen Salzes, während ein saures, sehr lösl. in Lsg. bleibt (Dulong). Beim Glühen des wasserfreien Salzes tritt ein wenig selbstentzündlicher  $\text{PH}_3$  neben H auf. Liefert beim Glühen  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und SrP (Rammelsberg, H. Rose, P. 9. 27).

**Strontiumorthophosphate**. **Tristrontiumphosphat**  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  wird aus ammoniakalischem  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhalten. Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg., zersetzlich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Liefert mit HCl gekocht  $\text{SrCl}_2$  (Erlenmeyer, N. J. Pharm. 7. 225). Neutralisationswärme 75400 cal. für amorphes Salz, 97400 cal. für kryst. Salz (Berthelot, C. r. 103. 911). Aus der Lsg. in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  scheidet sich beim Erwärmen ein unlösl. Salz ab.

**Distrontiumphosphat**  $\text{SrHPO}_4$  entsteht aus  $\text{SrCl}_2$  oder  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Skey, Ch. N. 22. 61). Die Reaktion zeigt drei deutlich unterschiedene Phasen. Zuerst bildet sich eine Mischung von Di- und Tristrontiumphosphat, dann wandelt sich das kolloidale in das

kryst. Trimetallphosphat, schliesslich wirkt letzteres auf das Monometallphosphat (Joly, C. r. 103. 1129). Auch aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  darstellbar. Weisses Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Vauquelin), lösl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und bernsteinsaurem Ammoniak, hieraus durch  $\text{NH}_3$  vollständig fällbar. Wird durch  $\text{KOH}$  nicht zersetzt (Berzelius), zersetzlich durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Malaguti, A. ch. [3] 51. 346).

**Strontiumkaliumorthophosphat**  $\text{SrKPO}_4$  entsteht beim Glühen von Strontiumpyrophosphat mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; Krystallpulver (Ouvrard, C. r. 106. 1599; Rose, P. A. 77. 293).

**Strontiumnatriumorthophosphat**  $\text{SrNaPO}_4$ , weisses Krystallpulver (Ouvrard, Rose).

**Strontiumpyrophosphat**  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird erhalten aus  $\text{SrHPO}_4$  durch Glühen oder aus  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Schwarzenberg, A. 65. 144). Amorphes oder krystallin. Pulver mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierend, theilweise in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., lösl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , unlösl. in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und Essigsäure.

**Strontiumkaliumpyrophosphat**  $\text{SrK}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Schmelzen von Kaliummeta- oder -pyrophosphat mit  $\text{SrO}$  und  $\text{KCl}$ ; hexagonale Blättchen, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Ouvrard).

**Strontiumnatriumpyrophosphat** aus einer kochenden Lsg. von Natriumpyrophosphat mit  $\text{SrCl}_2$  erhalten; amorph, in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. (Bare, P. A. 75. 166).

**Strontiummetaphosphat**  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$  wird wie das Ba-Salz erhalten (Maddrell, A. 61. 61); weisses Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren.

**Strontiumnatriumtrimetaphosphat**  $\text{SrNa}(\text{PO}_3)_3$  entsteht beim Verdunsten einer konz. Lsg. von 3 Thln. Natriumtrimetaphosphat und 1 Thl.  $\text{SrCl}_2$  unterhalb  $25^\circ$ ; dünne, schiefe Säulen mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (Lindbom).

## Strontium und Arsen.

**Strontiumarsenit**  $\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2$  aus  $\text{Sr}$ -Salz und Ammoniumarsenit, ziemlich llösl. Krystallpulver mit  $4\text{H}_2\text{O}$ .

**Strontiumarseniat** wird aus neutralem Natriumarseniat durch  $\text{SrCl}_2$  gefällt (Kotschoubey, J. pr. 40. 247). Nach Kotschoubey enthält es  $3\text{H}_2\text{O}$  und gibt mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  ein basisches Salz  $5\text{SrO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ . Salkowski (J. pr. 104. 148) fand, dass durch Wechselsersetzung von  $\text{SrCl}_2$  und arsensaurem Natron stets  $(2\text{SrO} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  entsteht. Beim Kochen dieses Salzes mit  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht dagegen  $2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ .

**Natriumstrontiumarseniat**  $\text{NaSrAsO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus einer Lsg. von Dinatriumarseniat (1 Mol. in 6 l) und einer Lsg. von  $\text{SrCl}_2$  (1 Mol. in 1 l) beim freiwilligen Krystallisiren. Beim Reiben entsteht  $\text{SrNaAsO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Joly, C. r. 104. 905).

**Strontiumpyroarseniat**  $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$  entsteht aus geschmolzenem Kaliummetaarseniat und  $\text{SrO}$ . Beim Ausziehen mit wasserfreiem Glycerin und Entfernen des letzteren mit absolutem Alk. erhält man orthorhombische Prismen (Lefèvre, C. r. 108. 1058).

**Strontiumsulfarsenite.** Die mit sulfarseniger Säure ges. Lsg. von  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  gibt einen orangegelben, in  $\text{H}_2\text{O}$  unvollkommen lösl. Körper



$2(\text{SrS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3) + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird die mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  genau ges. Lsg. von  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  mit der ihrem Gehalte gleichen Menge von  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  versetzt, so entsteht  $2\text{SrS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe Salz kryst. auch aus einer Lsg., die 3 Aeq.  $\text{SrS}$  auf jedes Aeq.  $\text{As}_2\text{S}_3$  enthält (Nilson, J. pr. [2] 14. 52).

## Strontium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffstrontium, Acetylenstrontium**  $\text{SrC}_2$  wird (Moissan, C. r. 118. 683) aus einer Mischung von 120 g  $\text{SrO}$  und 30 g Zuckerkohle oder 150 g  $\text{SrCO}_3$  und 50 g Zuckerkohle durch Einwirkung eines elektrischen Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. erhalten. Schwarze Masse von goldigem Bruch, SG. 3,19. Liefert mit  $\text{H}_2\text{O}$  Acetylen, ebenso mit Säuren. Im Cl-Strom tritt bei  $197^\circ$ , im Br-Dampf bei  $174^\circ$ , im J-Dampf bei  $182^\circ$  Entzündung ein. O und S reagieren bei höherer T., N, Si und B nicht auf  $\text{SrC}_2$ .

**Strontiumkarbonat**  $\text{SrCO}_3$ ; MG. 147,15; 100 Thle. enthalten 70,17  $\text{SrO}$ , 29,83  $\text{CO}_2$ ; kommt als Strontianit in der Natur vor.

**Darstellung.** 1. Aus  $\text{SrCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . — 2. Man kocht  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  mit äquivalenten Mengen  $\text{MgCl}_2$  bis zum vollständigen Entweichen von  $\text{H}_2\text{S}$  unter Einleitung von  $\text{CO}_2$ . Als  $\text{CO}_2$ -Quelle kann man auch die O-freien Feuerungsgase benutzen (Claus, D.R.P. Nr. 27159; D. 253. 82). — 3. Cölestin wird nach Entfernung von Fe und Al mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gekocht und das Gemisch von  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{SrCO}_3$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Ofen erh. Zur Reinigung wird die Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt (Urquhart und Rowell, D.R.P. Nr. 26241; D. 252. 332). — Möglichst fein gepulvertes  $\text{SrSO}_4$  wird in einem besonderen Apparat mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  behandelt (Mebus und Decastro, D. 257. 199). — 5. Cölestin wird mit  $\text{CaCl}_2$ , C und Fe in das Chlorid übergeführt und dieses durch ein Gemenge von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  in  $\text{SrCO}_3$  übergeführt (Lieber, D.R.P. Nr. 22364; D. 250. 69). — 6. Man lässt Harnstoff auf die gegen  $140^\circ$  erh. verd. Lsg. einwirken (Bourgeois, Bl. [2] 47. 81). — 7. Beim Erhitzen von  $\text{SrO}$  im  $\text{CO}_2$ -Gas auf  $520^\circ$  bildet sich  $\text{SrCO}_3$ , unter Erhöhung der T. auf  $1051^\circ$  (Raoult, C. r. 92. 1110).

**Eigenschaften.** Strontianit bildet rhombische Kryst., die hexagonalen Pyramiden gleichen. SG. 3,4 bis 3,7. Gefälltes  $\text{SrCO}_3$  ist ein weisses Pulver, SG. 3,62 (Schröder). Kann durch Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ -Lsg. auf 150 bis  $180^\circ$  in kurzen, rhombischen Prismen erhalten werden (Bourgeois). In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlös. 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  löst 10 mg (Bineau), 55,4 (Fresenius), 80 mg (Kremers).  $\text{NH}_3$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  löst nur  $\frac{1}{56500}$  (Fresenius).  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  vergrössern die Löslichkeit. Gibt beim Kochen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{SrCl}_2$ . Schmilzt bei  $226^\circ$  Wedgw. (Saussure), zersetzt sich bei  $820^\circ$  (Le Châtelier, P. A. [2] Beibl. 11. 351). Verliert bei  $1100^\circ$   $\text{CO}_2$  nur langsam (Conroy, B. 24. Ref. 350), schneller und vollständig bei Weissglut (Schaffgotsch, P. A. 113. 615), viel leichter im Wasserdampfstrom (Gay-Lussac, Thénard). Löslichkeit in geschmolzenem  $\text{NaNO}_3$  in Proz. 0,69 (Guthrie, Soc. 47. 94).

**Strontiumnatriumkarbonat**, durch Zusammenschmelzen der Salze erhalten; steinige Masse, verliert selbst bei Weissglut keine  $\text{CO}_2$  (Berthier, A. ch. 38. 247).

**Strontiumcyanid**, Cyanstrontium  $\text{Sr}(\text{CN})_2$  entsteht aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{HCN}$ , aus Ferrocyanstrontium durch Glühen (Schultz, J. pr. 68. 257). Zersetzlich durch  $\text{CO}_2$ .

**Strontiumrhodanid**, Rhodanstrontium  $\text{Sr}(\text{CNS})_2$  entsteht aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{HCNS}$  oder aus  $\text{NH}_4\text{CNS}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Meitzendorff, P. A. 56. 63). Sehr leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Kryst. mit  $3\text{H}_2\text{O}$ .

## Strontium und Silicium.

**Strontiumsilikat** wird aus Alkalisilikaten mit Strontiumsalzen amorph erhalten. Findet sich in einigen Mineralien. Brewsterit enthält neben Baryumsilikat vorwiegend Strontiumsilikat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Kieselfluorstrontium**  $\text{SrSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von  $\text{SrCO}_3$  in überschüssiger Kieselflussssäure, Abdampfen, Entfernen der ausgeschiedenen  $\text{SiO}_2$  und Verdunsten der Lsg. Büschelförmige, monokline Kryst.; SG. 2,988 bis 2,999. Durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich, löst sich unzersetzt in  $\text{H}_2\text{O}$ , das 2,5 bis 4%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  enthält. Durch Säuren, auch Oxalsäure wird es vollständig zersetzt. Lösl. in Alk. (Stolba, Ch. C. 1880. 259), lösl. in 31,06 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$ . Lösl. bei  $15^\circ$  in

Thln.	Lösungsgemisch				
	$\text{H}_2\text{O}$	Alk.	20%ige $\text{HCl}$	3,7%ige Kieselsäure	$\text{H}_2\text{SiF}_6$
1529	1	1	—	—	—
147,4	3	1	—	—	—
82,93	74	25	0,9	—	—
50,9	70,8	25	4,2	—	—
82,97	73	25	0,9	1,1	—
55	77,95	20	0,9	1,15	—
7,3	100	—	2,14	—	2,85

(Fresenius, Fr. 29. 146).

## Strontium und Kalium, Natrium.

**Strontiankali**. 100 Thle. geschmolzenes  $\text{KOH}$  lösen 30 Thle.  $\text{SrO}$ ; die Schmelze absorbiert  $\text{O}$  und löst dann  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  (Meunier, C. r. 60. 557).

**Strontiannatron**.  $\text{NaOH}$  löst weniger  $\text{SrO}$ , bildet aber eine ähnliche Schmelze.

Schellbach.



## Baryum.

Ba; AG. 136,86; W. 2.

**Geschichtliches.** Die älteren Chemiker unterschieden den Kalk und die Magnesia als Terrae absorbentes (sc. acidum carbonicum) von den eigentlichen Erden. Scheele (Opusc. 2. 262) erkannte 1774 den Baryt als eine eigenthümliche Erde, deren Vorkommen schon früher unabhängig von Scheele Gahn erkannt, aber nicht veröffentlicht hatte. Bergmann hatte den Baryt als Terra ponderosa bezeichnet. Guyton de Morveau führte 1779 den Namen „barote“ ein, 1816 wollte Clark den Namen Baryum durch Plutonium ersetzen. 1808 stellte Davy das Metall dar.

**Vorkommen.** Weder das Metall, noch das Oxyd resp. Hydroxyd können auf der Erdoberfläche vorkommen, da das Metall sich äusserst leicht oxydirt und das Oxyd, eine starke Basis, sich leicht mit Säuren verbindet. Von den in der Natur vorkommenden Ba-Verbindungen ist die wichtigste Baryumsulfat  $\text{BaSO}_4$ , Schwerspath (und Allomorphit). Seltener sind:  $\text{BaCO}_3$ , Witherit, Barytocölestin, eine isomorphe Mischung von  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{BaSO}_4$ , Barytocalcit und Alstonit  $\text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3$  und isomorphe Gemische der beiden Salze  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ , die als Neotyp bezeichnet werden. Das Nitrat kommt als Barytsalpeter, das Phosphat mit  $\text{BaCl}_2$  als Barytapatit  $3\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{BaCl}_2$  vor. Ausserdem findet sich Ba im Psilomelan  $\text{BaO}, 4\text{MnO}_3$ , als Silikat im Harmotom, Hyalophan, Brewsterit, Barytglimmer, häufig in Feldspathen (Barytfeldspath), auch in Kalksteinen, Sandsteinen, Basalt, Porphyr, Melaphyr, in Mineralwässern, im Meerwasser, in Schalen von Seethieren und in Pflanzenaschen.

**Bildung und Darstellung.** 1. Durch Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{BaCl}_2$  mit Elektroden aus Kohle oder Fe-Drähten (Matthiessen, A. 93. 277). — 2. Durch Elektrolyse von mit HCl-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  angefeuchteten  $\text{BaCl}_2$  bei  $100^\circ$  (Bunsen, P. 91. 619). — 3. Man stellt aus einer Mischung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine Schale her, die mit Hg, dem vorthellhaft  $\text{HgO}$  beigemengt ist, gefüllt wird. Die Schale steht auf einem die positive Elektrode darstellenden Pt-Blech. Das erhaltene Amalgam wird in einer

indifferenten Atm. dest., um das Hg zu entfernen (Davy, Phil. Trans. 1808. 354). — 4. Ges. wässrige Lsg. von  $\text{BaCl}_2$  wird mit Natriumamalgam auf  $93^\circ$  erw., die Flüss. wird abgegossen, der Rückstand mit  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. von Neuem erw., mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  digerirt und nach dem Trocknen durch Pressen von überschüssigem Hg befreit. Aus dem so gewonnenen krystallinischen Amalgam wird durch Dest. mit indifferenten Kohlenwasserstoffen das Hg entfernt (Crookes, Ch. N. 6. 194). Auch Glühen von  $\text{BaCl}_2$  im K-Dampf liefert Ba (Clarke, Kern, Ch. N. 31. 244).

Eigenschaften. Gelbes Pulver, dichter als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Donath), oxydirt sich leicht an der Luft und unter lebhafter Entwicklung von H in  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt schwerer als Gusseisen und zersetzt dabei Glas. Verbrennt nach Davy mit röthlichem, nach Clarke mit grünlichem Licht. Refraktionsäquivalent berechnet für Strahl von unendlicher Wellenlänge 15,40 (Kannonikow, B. 1884. 157). Spectrum: Am charakteristischsten sind die grünen Linien  $\text{Ba}_\alpha$ ,  $\text{Ba}_\beta$ ,  $\text{Ba}_\gamma$ . Durchmesser des Moleküls: 0,5 Ba 138 (Jäger, M. 8. 498).

AG. 137,28 (Pelouze, A. 56. 502), 136,26 (Struve, A. 80. 203), 137,58 (Andrews, A. 107. 165), 137,166, O = 16 (Marignac, A. 113. 20), 137,0, O = 16 (Dumas, A. ch. [3] 55. 137), 137,439, H = 1,007 (Richards, Z. anorg. Ch. 6. 89). Meyer und Seubert berechneten das AG. zu 136,86. Ba ist zweiwerthig.

## Baryum und Sauerstoff.

### Baryummonoxyd.

Baryumoxyd, Baryt, Baryterde, Aetzbaryt.

$\text{BaO}$ ; MG. 152,82; 100 Thle. enthalten 89,56 Ba, 10,44 O.

Bildung und Darstellung. 1. Aus Ba und O. Ba-Metall oxydirt sich an der Luft fast augenblicklich, indem es sich mit einer weissen Rinde von  $\text{BaO}$  überzieht (Davy). — 2. Durch Glühen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Beim Glühen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bleibt reines  $\text{BaO}$  zurück. Nach Rammelsberg (Chemische Abhandlungen S. 73) besitzt dieser Rückstand die Zusammensetzung  $\text{Ba}_4\text{O}_4 = 2\text{BaO} + \text{BaO}_2$  oder  $\text{BaO} + \text{Ba}_2\text{O}_3$ . Zur Vermeidung des Aufblasens setzt man 1 bis 2 Thle.  $\text{BaSO}_4$  hinzu (Mohr, A. [3] 30. 23). Man erh. das trockene Salz im gut bedeckten Porzellantiegel Anfangs mässig, dann sehr stark, aber nicht zu lange (Brügelmann, P. A. [2] 2. 400; 4. 277). — 3. Aus  $\text{BaS}$  und  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  (Stahlschmidt, P. A. 128. 467; Asselin, Polyt. Centr. 1855. 58; Müller, J. pr. 82. 52). — 4. Durch Reduktion von  $\text{BaCO}_3$  mit Kohle, entweder im Kohlenfeuer (Abich) oder unter Zusatz von Kohle (Pettier, Lunge, D. 202. 76; Scheurer-Kestner, Mulhous. Bull. 36. 448; Rivière, Mulhous. Bull. 36. 438). — 5. Aus  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  durch Glühen. — 6. Aus  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durch Mg (Winkler, B. 1890. 126).



Eigenschaften. Kryst. in Würfeln, SG. 5,722 (Brügelmann). Amorph, SG. 4,0 (Fourcroy), 4,73 (Karsten), 5,456 (Filhol). Lösl. in  $H_2O$ , Säuren. Verbindet sich mit Alk. und Zucker. Bildungswärme 130380 cal. Lösungswärme Ba, Aq 34520 cal. (Thomsen, B. 1883. 2613), 27880 cal. (Berthelot).

Anwendung. Zur Darstellung von O.

### Baryumhydroxyd.

Baryumoxydhydrat, Barythydrat, Aetzbaryt.

$Ba(OH)_2$ ; MG. 170,78; 100 Thle. enthalten 80,14 Ba,  
18,69 O, 1,17 H.

Bildung und Darstellung. 1.  $BaO$  vereinigt sich mit  $H_2O$  unter ausserordentlich starker Wärmeentwicklung und liefert pulverförmiges  $Ba(OH)_2$  (Döbereiner, Schw. 6. 367). Die Verbindung des  $BaO$  mit  $H_2O$  erfolgt langsamer und weniger heftig, wenn die T. bei der Darstellung des  $BaO$  sehr hoch war (H. Rose, P. A. 86. 283). — 2. Auf der Bildung des  $Ba(OH)_2$  aus  $BaO$  und  $H_2O$  beruhen einige weitere Methoden zur Gewinnung einer wässrigen Lsg. des  $Ba(OH)_2$ . Man zieht z. B. den beim Glühen von  $Ba(NO_3)_2$  oder einem Gemisch von  $Ba(NO_3)_2$  und Schwerspath verbleibenden Rückstand mit  $H_2O$  aus (Mohr). Oder man kocht die Schmelze aus 8 Thln.  $Ba(NO_3)_2$  und 3 Thln. Eisenfeilspäähne mit  $H_2O$  aus (Artus). — 3. In siedende reine Natronlauge vom SG. 1,10 bis 1,15 trägt man die dem  $NaOH$ -Gehalte äquivalente Menge  $Ba(NO_3)_2$  (oder  $BaCl_2$ ) ein und filtr. schnell, nachdem noch einige Zeit erh. wurde. Das Filtr. lässt man unter Luftabschluss langsam erkalten, wobei sich kryst.  $Ba(OH)_2$  abscheidet (Mohr, A. P. [2] 88. 38). 1 kg kryst.  $BaCl_2$  wird in 2 l heissem  $H_2O$  gelöst. 1115 g Natronlauge von 33° Bé. (1,29 SG.) zugegeben, filtr. und zur Krystallisation gebracht (Erdmann, Anleitung z. Darstellung chem. Präp. S. 21). — 4. Aus Schwefelbaryum durch Zersetzung mit  $CuO$  (Vogel) oder mit  $ZnO$  (Müller, J. f. prakt. Ch. 82. 52; Stahlschmidt, D. 82. 30; Nicklès, W. J. 1869. 274). — 5. Einleiten von Wasserdampf durch das bis über den S. des Hydrates erh. Carbonat, dem zur Förderung der Reaktion Alkalihydroxyd zugesetzt werden kann (Leplay, D. 254. 436). — 6. Durch Auflösen von  $BaO$  in Methylalkohol und Trocknen der entstandenen Verbindung  $2CH_3OH.BaO.2H_2O$  im Vakuum entsteht  $BaO.2H_2O$  (de Forcrand, C. r. 103. 59). — 7.  $BaSO_4$  wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge  $Na_2SO_4$  und Kohle oder einem anderen Reduktionsmittel im Ofen zu Sulfiden reduziert. Durch Ausziehen der Schmelze mit  $H_2O$  erhält man die Hydrate. Das gebildete Natriumsulfid verhindert die Bildung von Baryumsulfid (Mactear, D. 262. 287, Patent). — 8. Man versetzt die Lsg. des Sulfides mit fein gepulvertem  $MnO_2$  (Weldon-schlamm, Manganhydroxyd) und leitet bei 38° Luft durch das Gemisch. 36% des Sulfids werden in Hydroxyd verwandelt, der Rest in unlösl. Hyposulfit. 33% des im Sulfid enthaltenen S werden frei aus-

geschieden und dem Manganhydroxyd beigemengt. Aus der Lsg. wird  $\text{Ba(OH)}_2$  nach dem Eindampfen durch Krystallisiren erhalten (Patinson, B. 1886. 124, Patent).

Eigenschaften. Weisses Pulver, krystallin. Schmelze oder farblose tetragonale Kryst., isomorph mit dem kryst.  $\text{Sr(OH)}_2$  (Rammsberg, Kryst. Chem. 27). SG. des amorphen  $\text{Ba(OH)}_2$  4,495, der Kryst. 1,656 (Filhol, J. B. 1847/48) und 2,188 (J. Ph. [3] 7. 271). Kryst. mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Smith, Phil. Mag. 9. 87; P. A. 39. 196; Beckmann, J. pr. [2] 26. 385, 474; Thomsen, B. 1883. 2613). Nach anderen Angaben (H. Rose, Berthelot, C. r. 76. 1109; Rosenstiehl und Rühlmann, Mulhous. Soc. Bull. 40. 152; André, C. r. 93. 58) kryst.  $\text{Ba(OH)}_2$  mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  oder mit 7 Mol. (Filhol, J. Ph. [3] 7. 271). Artus fand 16 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (J. pr. 6. 172). Die Kryst. verlieren bei gewöhnlicher T. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Bloxam, Ch. Soc. Qu. 13. 48; Beckmann a. a. O.), das 8. Mol. entweicht erst bei  $75^\circ$  (Beckmann). Es existirt also auch das Hydrat  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (de Forcrand, C. r. 103. 39; Lescoeur). Amorphes  $\text{Ba(OH)}_2$  schmilzt bei gelindem Glühen, kryst. bei  $78,5^\circ$  (Rosenstiehl und Rühlmann). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer farblosen, stark alkalischen Flüss. Barytwasser. 100 Thle. kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 5, 100 Thle. kochendes 50 Thle.  $\text{Ba(OH)}_2$  (Davy), 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$  lösen die 3,45 BaO entsprechende Menge  $\text{Ba(OH)}_2$  (Bineau, C. r. 41. 509); 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $13^\circ$  2,86, bei  $47^\circ$  13,3, bei  $70^\circ$  17,9 BaO (Osann). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

$0^\circ$	1,5 Thle. BaO	$30^\circ$	5,0 Thle. BaO	$60^\circ$	18,76 Thle. BaO
5	1,75	35	6,17	65	24,67
10	2,22	40	7,36	70	31,9
15	2,89	45	9,12	75	56,85
20	3,48	50	11,75	80	90,77
25	4,19	55	14,71		

Löst sich leichter bei Gegenwart von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  (Karsten, Phil. Chem. 1843. 178). Ist in Alk. sehr schwer lösl. Barytwasser wird durch Alk. gefällt. Gleiche Vol. Alk. und  $\text{H}_2\text{O}$  können noch nicht 4%  $\text{Ba(OH)}_2$  lösen (Beckmann). Bildungswärme  $28\text{O} + \text{H}$  (Tommasi, C. r. 98. 812). Wärmeentwicklung der Hydratwärme 22660 cal. (Thomsen), Berthelot's Werth 17620 cal. ist ungenau bestimmt. Elektrolytisches Leitvermögen:

Beob. Widerstand Ohm	T.	Verhältniss der Verdünnung	Verhältniss des Widerstandes	Dilutionskoeffizient
660	16,5	1:2,01	1:1,99	1,98
1280	16,8	1:2,01	1:2,06	2,05
2450	16,9			
5830	17,0	1:2,03	1:2,62	2,57
10400	16,7	1:2,04	1:2,30	2,25
14300	16,7			

(S. Arrhenius, Recherch. sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm 1884). Elektrolyse (Menge des ausgeschiedenen O) Duter (C. r. 104. 354).



Aus der Bestimmung der Dissociationsspannungen des Baryts in verschiedenen Graden seiner Hydratation folgt, dass bei 100° zwei vollkommen bestimmte Hydrate bestehen. Das Monohydrat  $\text{Ba(OH)}_2$  zeigt die Spannung 0, das Dihydrat  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die Spannung 45 mm. Das zweite Hydrat kann sich schon unter Rothglut in das Monohydrat verwandeln, im Vakuum schon bei 100°. Es scheint ausserdem noch ein  $\text{H}_2\text{O}$ -reicheres Hydrat mit mehr als 4,33 Mol. zu bestehen, das bei 100° theilweise zersetzbar ist. Bei 33° zeigen sich fünf Perioden: Eine Periode besitzt homogene Lsg. mit Spannungen, welche dem Tensionsmaximum des  $\text{H}_2\text{O}$  nahe kommen; eine zweite Periode zeigt eine mehr oder weniger reichliche Krystallbildung mit einer Spannung von 230 mm bei 72,50. Diese Periode beginnt, wenn das System die Zusammensetzung  $\text{BaO} + 39\text{H}_2\text{O}$  besitzt, und endet bei  $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Die beobachtete Spannung ist die Maximaltension einer ges. Barytlsg. Ist das Produkt völlig in eine pulverförmige Masse von der Zusammensetzung  $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$  verwandelt, so sinkt die Tension schnell bis 160 mm bei 74°. Es liegt dann das Hydrat  $\text{BaO} + 2\text{H}_2\text{O}$  vor. Diese dritte Periode entspricht dem kryst. Hydrat  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Eine vierte Periode mit der Tension 14 mm entspricht dem Hydrat  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die fünfte Periode mit der Tension 0 entspricht dem Hydrat  $\text{Ba(OH)}_2$ . Bei 75° existiren nur diese drei Hydrate als bestimmte, stabile Verbindung. Zwischen 13,5 und 100° zeigen diese Hydrate die folgenden Dissociationsspannungen:

t	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Tension in Millimeter Quecksilber	
		$\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba(OH)}_2$
13,5°	4,5	weniger mehr als 1 mm	unmerkbar
20	5,6	"	"
35,5	20,5	"	"
58	84	"	"
70	174	"	"
74,5	213	"	"
77	213	14	"
100	520	45	sehr schwach

(Lescoeur, C. r. 96. 1578).

Das wasserreichste, über  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  getrocknete Hydrat soll die Zusammensetzung  $\text{BaO} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  haben. Es soll durch Schmelzen bei Rothglut in das Hydrat  $\text{BaO} \cdot 1,214\text{H}_2\text{O}$  übergehen. Ausserdem soll noch das Hydrat  $\text{BaO} \cdot 2,83\text{H}_2\text{O}$  bestehen (Maumené, C. r. 46. 1730).

Dampfspannung.  $\text{Ba(OH)}_2$  verliert zunächst 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei der Tension 0,88 bis 0,92, hierauf fünf bei der Tension 0,18 bis 0,22, das siebente bei 0,10 bis 0,12 (Müller-Erbach, P. A. [2] 27. 623; B. 1886. 127). Dampfspannung von  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 11,4$ ,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 3$  bis  $7\text{H}_2\text{O} = 2,46$  mm,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1,3$  mm,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0$  mm bei 15° (A. W. 1887. 1628).

Verwitterung:  $\frac{1}{2} \text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 20°  $\Phi$  (Dissociationsspannung in Millimeter) 4,2 (Lescoeur, C. r. 103. 1260).

Lösungswärme.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $12^\circ + 4,34$  cal. (de For-  
erand).

Bildungswärme.  $\frac{\text{BaO}}{2}$  (fest) +  $\text{H}_2\text{O}$  (flüss.) =  $\frac{\text{BaO}}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$   
(fest) + 9,66 cal.;  $\frac{\text{BaO}}{2}$  (fest) +  $\text{H}_2\text{O}$  (fest) =  $\frac{\text{BaO}}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (fest) + 8,23  
cal.;  $\frac{\text{BaO}}{2} \text{OH}$  (fest) +  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{2}$  (flüss.) =  $\frac{\text{BaO}}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (fest) + 0,76 cal.;  
 $\frac{\text{BaO}}{2} \text{OH}$  (fest) +  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{2}$  (fest) =  $\frac{\text{BaO}}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (fest) + 0,04 cal. (de For-  
erand).

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  ist eine starke Base, reagirt gegen Curcuma stärker als Kalk, zieht  $\text{CO}_2$  an der Luft an. Trockene  $\text{CO}_2$  wirkt jedoch auf wasserfreies  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  noch nicht bei  $120^\circ$  ein, erst beim Erhitzen bis zum Glühen erfolgt vollständige Umwandlung in  $\text{BaCO}_3$  (Beckmann). Wasserfreie  $\text{CO}_2$  verbindet sich weder mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  noch mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei grösserem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte wird der Ueberschuss an  $\text{H}_2\text{O}$  bei Tn. über  $100^\circ$  nur durch Wärmeeinwirkung frei und wirkt feuchte  $\text{CO}_2$  auf das Hydrat unter Bildung von  $\text{BaCO}_3$ . Die Menge desselben ist um so grösser, je grösser der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Hydrats ist. Eine quantitative Umwandlung des Hydrats in  $\text{BaCO}_3$  ist nicht möglich (Scheibler, B. 1886. 1973). Reduktion durch Mg siehe Winkler (B. 1890. 127). Die Lsg. zieht leicht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an. Verliert erst beim anhaltenden Glühen im H-Strom  $\text{H}_2\text{O}$  und verwandelt sich vollständig in BaO (Beckmann), im Luftstrom in  $\text{BaO}_2$  (Bous-singault). Phosphoroxchlorid wirkt unter Abspaltung von HCl und Bildung von Baryumphosphat schon bei gewöhnlicher T. ein, ohne indess alles  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in das Phosphat überzuführen (Geuther, A. 123. 119). Barytwasser wirkt bei gewöhnlicher T. wenig auf  $\text{CS}_2$  ein, bei höherer T. ( $100^\circ$ ) in einer indifferenten Atm. nach:  $\text{CS}_2 + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{Ba}(\text{SH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Chancel und Parmentier, C. r. 99. 892).

Konstitution.  $\{[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{H}_2\text{O}\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Müller-Erzbach, P. A. [2] 27. 623; B. 1886. 127) nach Verhalten der Dampfspannung (s. o.).

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  bildet mit Säuren die Baryumsalze. Diese sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Aus konz. Lsgn. fallen Aetzalkalien weisses  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  $\text{NH}_3$  gibt keinen Niederschlag. Kohlensäure Alkalien fällen Ba vollständig als  $\text{BaCO}_3$ , das in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  etwas lösl. ist.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Sulfate fällen Ba auch aus den verdünntesten Lsgn. vollständig als  $\text{BaSO}_4$ . Auch Lsgn. von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$  fällen Ba-Salze. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus konz. Lsgn. sofort, aus verd. nach einiger Zeit einen weissen, krystallin. Niederschlag, der in verd. HCl unlösl. ist. Kaliumdichromat erzeugt einen rothgelben Niederschlag, der in Säuren lösl. ist. Phosphorsaure Alkalien, auch Arseniate und Borate fällen aus neutralen Lsgn. weisse, in Säuren lösl. Niederschläge. Oxalsäure und Oxalate fällen stark verd. Lsgn. nicht. Ferrocyankalium erzeugt in konz. Lsg. sofort, in verd. nach einiger Zeit Ausscheidung von weissem Ferrocyankaliumbaryum. Die flüchtigen Ba-Salze färben



die nicht leuchtende Flamme gelbgrün. Alle Ba-Salze, die in  $H_2O$  oder verd. Säuren lösl. sind, wirken giftig. Unterscheidung der Ba-, Sr-, Ca-Verbindungen durch die Färbung der nicht leuchtenden Flamme und das Spectrum, durch das Verhalten gegen Kaliumdichromat, Kieselfluorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Sulfate.  $BaCl_2$  ist in absolutem Alk. weit weniger lösl. als  $SrCl_2$  und  $CaCl_2$ .

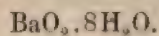
Verwendung. Zu analytischen Zwecken ( $CO_2$ -Bestimmung), Abscheidung des Zuckers aus Melassen, Darstellung von Alkalien aus den Sulfaten, Abscheidung von Essigsäure aus Holzessig.

### Baryumsuperoxyd.

$BaO_2$ ; MG. 168,78; 100 Thle. enthalten 81,09 Ba, 18,91 O.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Ueberleiten von O oder  $CO_2$ -freier Luft über schwach glühendes BaO findet Absorption von  $BaO_2$  statt (Thénard, A. ch. 8. 308; Rammelsberg, P. A. 44. 588). Es ist vorthellhaft, wenn die Gase nicht ganz trocken sind (Boussingault, A. ch. [3] 35. 5), weil die Absorption sonst nicht ganz vollständig erfolgt (Brodie, J. pr. 52. 480; 53. 313). — 2. Durch Glühen von  $Ba(OH)_2$ , dem vorthellhaft CaO oder MgO beigemennt ist, im Luftstrom bildet sich fast quantitativ  $BaO_2$  (Boussingault). — 3. Durch Oxydation von BaO mit  $KClO_3$ . Man trägt in einen schwach rothglühenden Tiegel allmählich in kleinen Portionen ein Gemenge von 1 Thl. BaO und 4 Thln.  $KClO_3$  ein. Die erhaltene Masse wird zur Entfernung des KCl mit  $H_2O$  ausgelaugt (Liebig und Wöhler, P. A. 26. 172). — 4. Man glüht ein Gemisch von 1BaO und 0,5CuO (Wanklyn, B. 7. 1029). — 5. Aus  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  durch Trocknen über  $H_2SO_4$  (Thomsen, B. 7. 73). — 6. Aus  $BaCO_3$ , Kohle und MgO. Es werden Blöcke aus  $BaCO_3$ , Pech, Kohle, MgO in dem oberen Theil eines Kupolofens auf etwa  $1200^\circ$  erh., während gleichzeitig in den unteren Theil des Ofens Luft von 400 bis  $500^\circ$  eingetrieben wird. Der entstandene Aetzbaryt sinkt nach unten und nimmt bei einer Abkühlung auf 550 bis  $450^\circ$  O auf. Das gebildete  $BaO_2$  wird unten abgezogen (Mond, B. 1883. 980).

Eigenschaften. Weiss, bei gewöhnlicher T. beständig (Brodie, P. A. 120. 294; Schöne). H liefert beim Erhitzen unter Feuererscheinung  $Ba(OH)_2$  (Gay-Lussac und Thénard, Boussingault). Gleichfalls O entziehend wirkt Erhitzen mit  $H_2O$ , S, P, B, C,  $SO_2$  und CO zersetzen  $BaO_2$  in der Hitze unter starker T.-Erhöhung (Wöhler, A. 78. 125).  $CO_2$  liefert  $BaCO_3$ . Cl entwickelt O (Baudrimont, C. r. 62. 829). Verd. HCl liefert  $H_2O_2$ , konz. O. Verhalten gegen Manganchlorür siehe Spring und Lucion (Bl. [3] 3. 4), gegen Ferrieyankalium Kassner (Z. f. ang. Ch. 1890. 448).

**Barymsuperoxydhydrat.**

Geschichtliches. Von Thénard entdeckt. Berthelot gab die Formel  $\text{BaO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  an, wurde aber von Schöne und Grigorieff (Bl. [2] 35. 107) widerlegt.

Bildung und Darstellung. 1. Während die Vereinigung von  $\text{BaO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeentwicklung erfolgt, geschieht die Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  seitens des  $\text{BaO}_2$  bedeutend langsamer und ohne bemerkbare Wärmeentwicklung (Thénard, A. ch. 8. 803). — 2. Es entsteht auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt. Wasserstoffsuperoxydsg., erhalten durch Ueberleiten von trockenem  $\text{O}$  über 30 g erh.  $\text{BaO}$  und Eintragen des  $\text{BaO}_2$  in 50 ccm auf  $0^\circ$  abgekühlte verd.  $\text{HCl}$ , wird nach dem Filtriren in 50 ccm auf  $0^\circ$  abgekühltes, kaltges. Barytwasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen (Erdmann, Anleitung zur Darst. chem. Präp. 1891. 21). — 3. Beim wochenlangen Stehen von Barytwasser in einem abgesperrten Luftraum bei 5 bis  $10^\circ$  bildet sich Barymsuperoxydhydrat (Saussure, A. ch. 44. 23). — 4. Acetylhypoxeryd gibt beim Vermischen mit Barytwasser Barymsuperoxydhydrat (Brodie, P. 121. 372).

Eigenschaften. Mikroskopische, perlmutterglänzende, hexagonale Blättchen, Säulen und Tafeln. Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Thénard, A. ch. 8. 312), unlösl. in Weingeist und Ae. (Schöne, B. 6. 1172), alkalisch reagirend. Verliert an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$ , ist dagegen im verschlossenen Gefäß haltbar. Wird beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Gay-Lussac und Thénard), bei längerer Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  auch in der Kälte in  $\text{Ba(OH)}_2$  unter Entwicklung von  $\text{O}$  zersetzt (Schöne).  $\text{CO}_2$  liefert  $\text{BaCO}_3$ . Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  entweicht nur  $\text{H}_2\text{O}$ , bei höherer T. auch  $\text{O}$ .

Konstitution. Ist wahrscheinlich ein mit Krystallwasser krystallisirendes Barymsuperoxydhydrat  $\text{Ba(OH)}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Anwendung. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd und  $\text{O}$  (Kassner).

**Baryum und Chlor.****Baryumchlorid.****Chlorbaryum.**

$\text{BaCl}_2$ ; MG. 207,60; 100 Thle. enthalten 65,93 Ba, 34,07 Cl.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Erhitzen von  $\text{BaO}$  in einer  $\text{Cl}$ -Atmosphäre wird unter Abscheidung von  $\text{O}$   $\text{BaCl}_2$  gebildet (Davy). Beim Glühen des  $\text{BaO}$  tritt Feuererscheinung ein und ist



die Reaktion fast vollständig (Weber, P. A. 112. 619). — 2. Beim Erhitzen von BaO im HCl-Gas tritt eine starke Wärmeentwicklung unter Ausstrahlung eines rothen Lichtes ein. Neben  $H_2O$  bildet sich geschmolzenes  $BaCl_2$  (Chevreul, A. ch. 84. 285). — 3.  $BaSO_4$  wird durch Erhitzen im HCl-Strom auf Kirschrothglut vollständig in  $BaCl_2$  verwandelt (Boussingault, C. r. 78. 593). — 4.  $BaSO_4$  wird beim Glühen mit überschüssigem  $NH_4Cl$  vollständig in  $BaCl_2$  übergeführt (H. Rose, P. A. 74. 569). — 5. Neben  $CaSO_4$  wird beim Schmelzen von  $BaSO_4$  mit  $CaCl_2$   $BaCl_2$  gebildet, was früher zur technischen Darstellung benutzt wurde (v. Driessen). — 6.  $BaCO_3$  gibt mit verflüssigtem HCl-Gas  $BaCl_2$  ohne Entwicklung von Gas (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541). — 7.  $BaCO_3$  gibt beim Kochen mit HCl bis zur Neutralisation  $BaCl_2$ -Lsg. Um Verunreinigungen des  $BaCO_3$ , namentlich Pb, Fe, Mg, Ca zu entfernen, muss  $BaCO_3$  im Ueberschuss sein und setzt man, um die Fällung zu begünstigen, Barytwasser hinzu. — 8. Man stellt in der Technik aus Schwerspath, Kohle und der neutralisirten Manganchlorürlauge der Cl-Darstellung einen Brei her und erh. denselben im Sodaofen zur Rothglut. Die entstandene schwarze Masse enthält neben  $BaCl_2$  unterschwefligsauren Baryt, Mangan-, Eisen- und Calciumsulfid. Nachdem man die Schmelze einige Zeit der Luft ausgesetzt hat, laugt man mit heissem  $H_2O$  aus und filtr. Schwefelbaryum wird durch Manganlauge, Manganchlorür durch Schwefelbaryum gefällt:  $BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = MnS + BaCl_2 + 4CO$  (Kuhlmann, A. ch. [3] 54. 386). Aehnlich ist das Verfahren von Duflos (Schw. 26. 263), wonach 30 Thle. Schwerspath mit 2 Thln.  $CaCl_2$  und 7 Thln. Kohle (oder 4 Thle. Schwerspath, 2 Thle.  $CaCl_2$ , 1 Thl. Kienruss) erh. werden. Statt Kohle kann auch Fe (D'Heureuse, P. A. 75. 276) angewandt werden oder ein Gemisch von beiden (Mitscherlich). Ferner wurde vorgeschlagen: Gleiche Moleküle  $BaSO_4$ ,  $CaCl_2$  und 4% Kohle (Asselin, Polyt. Centr. 1855. 58). 100 Thle. Schwerspath, 35 bis 50 Thle. Kohle, 15 bis 25 Thle. Kalkstein, 40 bis 60 Thle.  $CaCl_2$  (Godin, D. 171. 316). Dieser Zusatz ist überflüssig (Wagner 1866. 252). Statt  $CaCl_2$  kann Tachhydrit  $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$  verwandt werden. — 9. Aus Schwefelbaryum und HCl. Zunächst muss Schwefelbaryum im Ueberschuss sein. Nach dem Filtriren wird der Ueberschuss wieder mit HCl zersetzt. — 10. Aus  $NH_4Cl$  und  $BaCO_3$ , wobei neben  $BaCl_2$  Ammoniumkarbonat entsteht (Kunheim, Polyt. Centr. 1866. 620). — 11. Durch Einleiten von  $CO_2$  in ein Gemisch von äquivalenten Mengen  $CaCl_2$  und Schwefelbaryum entsteht  $BaCl_2$  neben  $CaCO_3$ . Aus der Lsg. der Chloride werden die Karbonate mit  $NH_3$  und  $CO_2$  gefällt. Anstatt  $CO_2$  einzuleiten, kann direkt das Karbonat verwendet werden. Die bis zur beginnenden Zersetzung konz. Lsgn. von  $CaCl_2$  und  $MgCl_2$  werden mit der äquivalenten Menge  $BaCO_3$  versetzt und im Frittofen auf  $200^\circ$  erh. Man erhält 83%  $BaCl_2$  (Godin, D. 262. 153, Pat.). Aus dem Filtr. gewinnt man durch Füllen mit Kalk  $CaCl_2$  und  $NH_3$  zurück (Wackenroder, B. 1884c. 390; D.R.P. Nr. 28062). — 12. Die gemischte Lsg. der Chloride des Ba, Sr, Ca, Mg und Na wird eingedampft, das NaCl entfernt und heisse, ges. Kochsalzlsg. hinzugesetzt. Durch Wiederholung der Behandlung erhält man eine ges. Lsg., aus der  $BaCl_2$  und  $SrCl_2$  auskryst. Die kaltges. Lsg. der Chloride wird mit dem doppelten Vol. HCl vom

SG. 1,1 versetzt, worauf  $\text{BaCl}_2$  vollständig ausfällt (Muck, B. 1883. 2324, Pat.). — 13. Die Reindarstellung von  $\text{BaCl}_2$  geschieht aus dem käuflichen Salze durch Extrahiren mit wasserhaltigem Weingeist. Lösen des Rückstandes in  $\text{H}_2\text{O}$  und Fällung der Lsg. in 2 Thln. mit kohlsaurem Ammoniak. Die zweite Fällung wird in  $\text{HCl}$  gelöst und das  $\text{BaCl}_2$  nochmals umkryst. (Kirchhoff und Bunsen, P. A. 110. 162). Methoden der Reindarstellung: Richards (Z. anorg. Ch. 6. 95). — 14. Beim Erhitzen von  $\text{BaSO}_4$  mit  $\text{CaCl}_2$  und Holzkohle unter Zusatz von wenig Kreide und Kalkstein und Auslaugen der Masse (Mactear, D. 262. 288, Pat.).

Eigenschaften. Wasserfrei eine weisse Masse, die bei starker Rothglut schmilzt und nach dem Erstarren durchscheinend ist. SG. 3,851 bei  $0^\circ$  (Quincke), 3,844 bei  $17^\circ$  (Favre und Valson), 3,8 (Richter), 3,82 (H. Schiff), 3,86 bis 4,156 (Boullay). Zieht an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  an, wodurch es undurchsichtig wird. Die Bildung des Hydrates ist in einigen Tagen beendet (v. Blücher). Wasserfreies  $\text{BaCl}_2$  verbindet sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Freiwerden von Wärme. Kryst.  $\text{BaCl}_2$  gibt an starken Alk.  $\text{H}_2\text{O}$  ab, entzieht dem verd. Alk. in entwässertem Zustande  $\text{H}_2\text{O}$  (Gerardin).

$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. in rhombischen, luftbeständigen (Marignac) Tafeln (Haidinger, Edinb. Soc. 1. 101; v. Kobell, Schw. 64. 298; Marignac, Recherch. 13; Rammelsberg). Nach Wyruboff (Bl. soc. Min. Nov. 1886) monoklin. Eine zweite, quadratische Krystallform entspricht wahrscheinlich einem wasserärmeren Salze (O. Lehmann, Z. Kryst. 8. 437). SG. 3,054 bei  $3,9^\circ$  (Joule und Playfair), 3,054 bei  $15^\circ$  (Favre und Valson), 3,05 (Karsten), 3,052 (H. Schiff), 3,081 (Buignet), 3,097 (Richards). Das wasserfreie  $\text{BaCl}_2$  hat das SG. 3,851 bei  $0^\circ$  (Quincke), 3,844 bei  $17^\circ$ , 3,879 (Schröder, B. 1878. 2131), 3,856 (Richards). Die Kryst. schmelzen nicht, sondern verlieren nur  $\text{H}_2\text{O}$  (Tilden, Ch. Soc. 1884. 45. 409). Das wasserfreie Salz schmilzt bei  $847^\circ$  (Le Chatelier, Bl. [2] 47. 300),  $772^\circ$  (Carnelley). Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird mehr als 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verloren, der Rest entweicht beim Erhitzen im Luftstrom auf  $75^\circ$  (Beckmann, J. pr. [2] 26. 385, 474), oder (unter nicht angegebenen Bedingungen) bei  $121^\circ$  (Mulder). Bei  $58^\circ$  beginnt die Verwitterung, die entgegen Beckmann's Angabe bis zum Verluste von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  führen soll (Mulder). Bindungswärme für 18 kg Krystallwasser 3815 (Zeitschr. phys. Ch. 5. 362; Frowein).  $\text{BaCl}_2$  ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $0^\circ$  lösen 30 Thle. (Mulder, Scheikund. Verhandl. 1864. 42), 31,1 (Nordenskjöld), 32,62 (Gay-Lussac, A. ch. 11. 309). Die von Gay-Lussac angegebene Formel für die Löslichkeit des  $\text{BaCl}_2$ ,  $30,62 + 0,2711 t$  ist unrichtig (Mulder).

Die ges. Lsg. enthält auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  beim Sied.:

Mulder	Leyrand	Griffith	Gay-Lussac
104,1	104,2	104,5	105,48°
60,3	60,1	81,8 (?)	59,58 $\text{BaCl}_2$

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach (Mulder, Gerardin, A. ch. [4] 5. 142) bei



5°	32,2	30°	38,2	70°	49,4
10	33,3	40	40,8	80	52,4
15	34,5	50	43,6	90	55,6
20	35,7	60	46,4	100	57,8

SG. der bei 8° ges. Lsg. 1,27 (Anthon), der bei 15° ges. 1,282 (Michel und Krafft), der bei 18,1° ges. 1,285 (Karsten).

Dissociationsspannung:

Ges. Lsg.	66,4 cm
BaCl <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O (kryst.)	62,0 "
BaCl <sub>2</sub> .1,90H <sub>2</sub> O (verw.)	62,6 "
BaCl <sub>2</sub> .1,20H <sub>2</sub> O	61,5 "
BaCl <sub>2</sub> .0,94H <sub>2</sub> O (stark verw.)	27,2 "

BaCl<sub>2</sub> bildet also (wie auch schon Thomsen behauptet) zwei Hydrate BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O und BaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. In feuchter Luft nimmt jedoch BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bei Tn. unter 10° noch H<sub>2</sub>O auf, ohne feucht zu werden; bei 10° zeigt es dann einen Dissociationsdruck von 0,75 cm, wogegen BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O noch nicht 0,27 besitzt. Beim Erhitzen des gewöhnlichen Salzes auf 60 bis 70° entsteht das Hydrat BaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (Lescœur, C. r. 104. 1511).

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 21,5° nach Schiff:

SG.	BaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O %	BaCl <sub>2</sub> %	SG.	BaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O %	BaCl <sub>2</sub> %	SG.	BaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O %	BaCl <sub>2</sub> %
1,0073	1	0,853	1,0861	11	9,379	1,1788	21	17,904
1,0147	2	1,705	1,0947	12	10,231	1,1884	22	18,756
1,0222	3	2,558	1,1034	13	11,084	1,1986	23	19,609
1,0298	4	3,410	1,1122	14	11,936	1,2090	24	20,461
1,0374	5	4,263	1,1211	15	12,789	1,2197	25	21,314
1,0452	6	5,115	1,1302	16	13,641	1,2304	26	22,166
1,0530	7	5,968	1,1394	17	14,494	1,2413	27	23,019
1,0610	8	6,821	1,1488	18	15,346	1,2523	28	23,871
1,0692	9	7,673	1,1584	19	16,199	1,2636	29	24,724
1,0776	10	8,526	1,1683	20	17,051	1,2750	30	25,577

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 15° nach Gerlach (Fr. 8. 283):

1% BaCl <sub>2</sub>	1,0092	15% BaCl <sub>2</sub>	1,1485
5 " "	1,0458	20 " "	1,2061
10 " "	1,0951	25 " "	1,2702

Die ges. Lsg. erstarrt bei 8,7° (Rüdorff, P. A. 122. 337). Verd. Lsgn. (weniger als 4 g auf 100 Thle. H<sub>2</sub>O) besitzen für je 1 g BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,188° unter 0°, konz. Lsg. (38 g BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O auf 100 Thle. H<sub>2</sub>O) von 0,233° (Rüdorff, P. A. 145. 618). Gegenwart von HCl verringert die Löslichkeit in H<sub>2</sub>O. Konz. HCl bewirkt Ausscheidung des BaCl<sub>2</sub> aus seiner ges. wässerigen Lsg. Die abgeschiedenen Kryst. enthalten kein Krystallwasser (Ditte, C. r. 91. 986; 92. 353). Essigsäure, Ammoniumacetat, NH<sub>4</sub>Cl lösen weniger als verd. HCl. 5 bis 5 1/3 Mol. NH<sub>3</sub> lösen

ebensoviel  $\text{BaCl}_2$  wie 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Pearson, Z. [2] 5. 162; J. B. 1869. 53). In einer verd.  $\text{NaCl}$ -Lsg. ist  $\text{BaCl}_2$  weniger lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeit steigt fast in gleicher Weise an, wie die Löslichkeitslinie des  $\text{BaCl}_2$  ohne Gegenwart anderer Salze.

Löslichkeit von  $\text{BaCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{HCl}$  (R. Engel, C. r. 102. 619):

$\text{BaCl}_2$	$\text{HCl}$	Summe der Mol.	Dichte
29,45	0	29,45	1250
27,8	1,1	28,9	1241
26,075	2,8	28,875	1228
23,4	5	28,4	1210
14	14,36	28,36	1143
10,2	18,775	28,975	1118
6,67	22,75	29,42	1099,5
2,74	32	34,74	1079
0,29	50,5	50,79	1088

Kontraktion beim Mischen gleicher Vol. ges. Salzlsg. und  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei 33,3 Thln.  $\text{BaCl}_2$  Kontraktion in Proz. 0,235 (Broom, Ann. Phys. Beibl. 10. 604).

Kompressibilität der Lsg. (Schumann, P. A. [2] 31. 14).

Proz.-Gehalt	T.	Piézometr. Konstanten $\text{K} \cdot 10^5$	Kompressibilität		
			scheinbare für		wahre für
			1 mm	1 Atm.	1 Atm.
2,11	0°	1,35	0,06409	48,71	50,7
2,11	18,91	1,35	0,05706	43,37	44,7
4,52	0	0,90	0,06030	45,82	46,7
4,52	19,06	0,90	0,05598	42,54	43,4
10,84	0,04	0,90	0,05625	42,75	43,7
10,84	21,31	0,90	0,05284	40,15	41,1
18,44	0	1,35	0,04946	37,58	38,9
18,44	21,21	1,35	0,04875	37,04	38,4
20,16	0	1,35	0,04696	35,70	37,1
20,16	18,90	1,35	0,04555	34,62	36,0

Verhältniss der Kompressibilität zum Aequivalentgewicht  $(\mu_0 - \mu_p)$ .  
 $M_s = C$  ( $\mu_0$  Kompressibilität des Wassers,  $\mu_p$  einer p-%igen Salzlsg. bei gleicher T.,  $M_s$  Aequivalentgewicht des Salzes, Konstanten)

$\mu_p$ bei 0°	$M_s$	$(\mu_0 - \mu_p)M_s$
0,0000411	208	0,00171

Innere Reibung der Lsg.  $\frac{1}{2}$   $\text{BaCl}_2$  1.107 (Arrhenius, Zeitschr. phys. Ch. 1. 285). Leitungsvermögen 658.

In absolutem und 91%igem Alk. ist  $\text{BaCl}_2$  fast unlösl. Bei 15° lösen 7500 Thle. Alk. von 99,3% 1 Thl.  $\text{BaCl}_2$ , bei Siedehitze 4800 Thle. Alk. 1 Thl.  $\text{BaCl}_2$  (Fresenius). Die Löslichkeit in Alk.



entspricht der Formel  $S = a + bt$  ( $S$  = Gewicht der von 100 Gewichtstheilen Weingeist gelösten Salzmenge,  $a$  und  $b$  von der  $T$ . abhängige Konstanten) nach Gerardin (A. ch. [4] 5. 129).:

Weingeist SG.	$BaCl_2 + 2H_2O$	
	$S$	
	$a$	$b$
0,9904	25,1	0,246
0,9848	21,6	0,225
0,9793	17,3	0,206
0,9726	13,0	0,181
0,9573	8,18	0,139
0,9390	5,11	0,105
0,8967	2,38	0,051

Spez. Brechungsvermögen bei 23 bis 25° 0,1797 (Förster, P. A. [2] Beibl. 5. 656).

$T$ .	$BaCl_2$ in Proz.	$NaCl$ in Proz.	$BaCl_2$ in 100 Thln. Wasser	$NaCl$ in 100 Thln. Wasser	$BaCl_2$ in Wasser in Proz.
10°	2,5	24,8	4,1	33,9	25,0
20	3,0	24,5	4,1	33,8	26,4
30	3,6	24,3	5,0	33,7	27,7
40	4,5	24,0	6,3	33,6	29,0
50	5,5	23,7	7,9	33,5	30,3
60	6,7	23,4	9,7	33,5	31,6
70	8,1	23,1	11,7	33,6	33,0
80	9,4	22,8	13,9	33,6	34,3
90	10,6	22,5	15,9	33,6	35,7
100	11,8	22,2	17,9	33,6	37,0

(Precht und Wittjen, B. 1881. 1667 bis 1675).

Eine Lsg. von  $BaCl_2$  wird durch Quarz in ihrem Gehalt etwas geschwächt.

Dauer der Einwirkung ursprüngliche Lsg.	Menge des in 1000 g Lsg. enthaltenen $BaCl_2$	
	I	II
5 Minuten	150,70	150,76
2 Stunden	—	150,52
24 „	150,60	—
26 „	150,51	—
48 „	—	150,52
72 „	150,47	150,53
173 „	150,50	—
243 „	—	150,99
291 „	—	150,77
744 „	—	150,64
	—	150,80

Lsg. mit 133,47 g  $BaCl_2$  auf 1000 g zeigte nach Einwirkung auf 125 g Quarz Körner mit 0,45 mm Rad. 133,38 g, 0,25 mm 133,33 g,

0,05 mm 132,87 g  $\text{BaCl}_2$  (auf 1000 g) im Liter (Thoulet, C. r. 100. 1002).

Spez. Wärme. (Plümcke, P. A. [2] 23. 161 bis 173.) p Salzgehalt in Gewichtsprozenten, bezogen auf 100 Thle. Lsg., n Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels auf 1 Mol. Salz, c spez. Wärme auf die Masseneinheit bezogen, M Molekulargewicht des Salzes, m dasjenige des Lösungsmittels,  $\gamma$  spez. Wärme des Lösungsmittels,  $c(M + mn)$  Molekularwärme der Lsg.,  $\gamma mn$  des in ihr enthaltenen Lösungsmittels,  $\alpha = c(M + mn) - \gamma mn$ .

#### Wässrige Lösungen.

p	n	c		M + mn	c(M + mn)	mn $\gamma$	$\alpha$
		beob.	berechn.				
5,12	213,9	0,951	0,966	4058,2	3859,3	3900,3	-41,0
9,92	104,9	0,898	0,921	2096,2	1882,4	1912,7	-30,3
14,85	66,3	0,842	0,876	1401,4	1180,0	1209,0	-29,0
20,23	45,6	0,781	0,826	1028,8	803,5	831,5	-28,0
23,80	37,0	0,754	0,793	874,0	659,0	674,7	-15,7

$\text{BaCl}_2$  entwickelt beim Glühen im Wasserdampf bereits unterhalb des S.  $\text{HCl}$  (Kraus, P. A. 43. 140), doch soll diese Zersetzung nur bei Gegenwart von Kieselsäure erfolgen (Kunheim, Dissert. Göttingen 1861). Jedenfalls rührt von dieser Einwirkung des Wasserdampfes die alkalische Reaktion des geschmolzenen  $\text{BaCl}_2$  her (Kraus). Br wirkt bei 200 bis 300° auf trockenes  $\text{BaCl}_2$  ein. Die verdrängten Procente des Cl steigen regelmässig bei der Vermehrung der wirkenden Br-Menge von 1 bis 35 Aeq. und werden bei weiterer Vermehrung schwankend. Trocken es Br wirkt in der Kälte in den ersten Tagen kaum merklich ein, ebenso in der wässrigen Lsg. Bei 100° findet dagegen schon eine merkliche Einwirkung statt (Potilitzin, B. 7. 733; 8. 766; 1884. 1308). Im zugeschmolzenen Rohr wird bei steigender Menge Br folgende Cl-Menge verdrängt (Potilitzin, B. 1882. 918):

MeCl +1	7,78	MeCl +15	31,13	MeCl +35	40,31
" 4	17,45	" 20	31,05	" 81	45,42
" 9	22,48	" 25	34,71	" 100	43,44 bis 44,84.

Absorbirt Br unter Bildung von Molekülverbindungen (Berthelot, C. r. 100. 761). Glühen mit S verwandelt einen Theil des  $\text{BaCl}_2$  in Schwefelbaryum (Vogel, Schw. 21. 72). Wird durch  $\text{HNO}_3$  theilweise in  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  umgewandelt (Karsten, Phil. Chem. Berlin 1843. 170; Schlesinger, Repert. 85. 74). Wasserfreies  $\text{BaCl}_2$  absorbirt unter Volumvermehrung  $\text{NH}_3$  (Weil, P. A. 123. 362). Mit Phosphoroxchlorid entsteht eine Gallerte (Casselmänn, A. 98. 213). Scheint sich mit  $\text{KNO}_3$  in wässriger Lsg. umzusetzen, wie Aenderung der Diffusionsgeschwindigkeiten zeigt (Enklaar, A. neerland. 17. 232). Zersetzt sich mit Kaliumdichromat nach:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + \text{CrO}_3$  (Prud'homme und Binder, Bl. [2] 37. 194). Wird in



wässriger Lsg. durch  $\text{CO}_2$  schon bei niederer T. und Atmosphärendruck zerlegt unter Bildung von  $\text{HCl}$  und  $\text{BaCO}_3$  (H. Schulz, Pfl. 27. 454). Wird durch Alkalikarbonate im molekularen Verhältniss nicht vollständig in das Karbonat umgewandelt (vielmehr ist hierzu das Verhältniss 1:2 nothwendig (Bewad, B. 1885. 208).  $\text{BaCl}_2$  gibt mit  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaSO}_4$  (H. Rose, P. A. 95. 96). Die Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt bei einem Mindestgehalt von 0,0000012 g (Pickering, Ch. N. 46. 223). Verhalten in der Hitze s. Richards (Z. angew. Ch. 6. 92).

Anwendung. Als Reagens zum Nachweise von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zur Reinigung des Kesselspeisewassers, um die Absetzung des Kesselsteins zu verhindern (zuerst vorgeschlagen von de Haën), zur Darstellung von Permanentweiss; als Antiseptikum.

**Baryumoxychloride.** Von Beckmann (B. 1881. 2151; J. pr. und Habilitationsschrift. Leipzig 1882) und André (A. ch. [6] 3. 126; C. r. 98. 572; 93. 58) sind mehrere basische Salze des  $\text{BaCl}_2$  dargestellt worden. Lässt man die in wechselnden Verhältnissen gemischten Lsgn. von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Ba(OH)}_2$  kryst., so entstehen Krystallblättchen, die ein Gemisch von Baryumoxychlorid  $\text{Ba(OH)Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  darstellen. Bei Anwendung von überschüssigem  $\text{BaCl}_2$  wurden fettglänzende Blättchen beobachtet, die ein Gemisch von 1 Mol.  $\text{Ba(OH)Cl}$  mit 2 Mol.  $\text{BaCl}_2$  sind (Beckmann). Erh. man kurze Zeit 500 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 200 g  $\text{BaCl}_2$  und 60 g  $\text{Ba(OH)}_2$  zum Sieden, so scheiden sich aus dem Filtr. bei  $50^\circ$  perlmutterglänzende Blättchen ab, die nach Entfernung der Mutterlange zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Es liegt ein Oxychlorid mit einem geringen Barytüberschuss vor:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 0,1(\text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ . Beim Trocknen im Vakuum geht dieser Körper in:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  über. Nach Abzug des Barytüberschusses ergeben sich die Bildungswärmen:

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{HCl (verd.)}$	+ 19680 cal.
$\text{BaCl}_2 + \text{BaO} + 8\text{H}_2\text{O (flüss.)} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+ 37620 „
$\text{BaCl}_2 + \text{BaO} + 8\text{H}_2\text{O (fest)} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+ 26180 „
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 6020 „
$\text{BaCl}_2 + \text{BaO} + 3\text{H}_2\text{O (flüss.)} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 26420 „
$\text{BaCl}_2 + \text{BaO} + 3\text{H}_2\text{O (fest)} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 22140 „
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 6220 „

Man löst 3 Thle. fein gepulvertes  $\text{Ba(OH)}_2$  in einer heissen Lsg. von 20 Thln.  $\text{BaCl}_2$  in 50 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , erh. 5 Minuten lang zum Kochen, und filtr. Nach dem Erkalten scheiden sich bei  $25^\circ$  warzenartige, perlmutterglänzende Blättchen  $\text{BaCl(OH)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus. Man kann auch 6 Thle. Baryt anwenden. Bildungswärme:  $\text{BaCl}_2 \text{ (fest)} + \text{BaO (fest)} + 5\text{H}_2\text{O (flüss.)}$  38780 cal. (André).

**Baryumhypochlorit**  $\text{Ba(ClO)}_2$  (?) entsteht 1. durch Einwirkung von Cl auf  $\text{Ba(OH)}_2$ . 1 Mol.  $\text{Ba(OH)}_2$  nimmt 2 Mol. Cl auf. Es entsteht eine Verbindung, die selbst in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre schnell zersetzt wird (Grouvelle, A. ch. 17. 40). Bei der Behandlung von kryst.  $\text{Ba(OH)}_2$  mit trockenem Cl bildet sich neben  $\text{BaCl}_2$  ein Körper, der 28,5% freies  $\text{Ba(OH)}_2$  und 29,23% wirksames Cl besitzt (Göppner, D. 209. 204). Dagegen soll wasserfreies  $\text{Ba(OH)}_2$  kein Cl auf-

nehmen.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  absorbirt 3,5% Cl.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3^{\frac{1}{2}}\text{H}_2\text{O}$  27,6%. Mit steigendem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt steigt die aufgenommene Cl-Menge, bis auf 1 BaO 2 At. Cl gebunden sind. Das zunächst gebildete unterchlorigsäure Salz wird später in chlorsaures Salz und Chlorid zerlegt (Königsl-Weisberg, B. 1879. 346, 511). Das Salz ist also in reinem freiem Zustande nicht bekannt.

**Baryumchlorit**  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$  entsteht durch Einleiten von Chloriger Säure oder Unterchlorigsäuregas in Barytwasser. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. und ziemlich unbeständig. Theilweise wird das Salz schon beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. in Chlorat verwandelt. Vollständige Zersetzung tritt bei  $235^\circ$  ein (Millon, A. ch. [3] 7. 327).

**Baryumchlorat**  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ; MG. 303,36; 100 Thle. enthalten 45,11 Ba, 23,32 Cl, 31,57 O; entsteht 1. aus Chlorsäure und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{BaCO}_3$  (Wächter, J. pr. 30. 323). Die Lsg. der Chlorsäure wird durch Zersetzung von Kaliumchlorat mit überschüssiger Siliciumfluorwasserstoffsäure erhalten. Man filtr. vom ausgeschiedenen Kaliumsiliciumfluorid ab und neutralisirt mit frischgefälltem  $\text{BaCO}_3$ . Nach dem Filtriren lässt man kryst. (Wächter). Oder man bereitet die Chlorsäure durch Zersetzen von chlorsaurem Natrium und Weinsäure (Duflos, N. A. ph. nat. 23. 306). Man mischt die Lsg. von 27 Thln. chlorsaurem Natrium in 54 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit 38 Thln. Weinsäure in der gleichen Menge  $\text{H}_2\text{O}$ , giesst in das doppelte Vol. absoluten Weingeistes, lässt 24 Stunden stehen, filtr. und neutralisirt mit  $\text{BaCO}_3$ . Man zersetzt chlorsaures Natrium mit Oxalsäure (Böttger, A. 57. 138). — 2. Durch Zersetzung von chlorsaurem Ammoniak mit  $\text{BaCO}_3$  (L. Tompson, Phil. Mag. [3] 31. 510). Es werden 122,6 Thle. Kaliumchlorat in wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit einer konz. heissen Lsg. von 167 Thln. saurem weinsaurem Ammoniak versetzt. Nach dem Auskrystallisiren wird die gleiche Menge Alk. zugesetzt und das Filtr. mit  $\text{BaCO}_3$  gekocht. Oder man zersetzt Kaliumchlorat mit schwefelsaurem Ammon und behandelt dann wie vorher (Wittstein). — 3. Aus chlorsaurem Aluminium und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Brandau, A. 151. 361). Gleiche Mol. Aluminiumsulfat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden mit 2 Mol. Kaliumchlorat und  $\text{H}_2\text{O}$  zum dünnen Brei angerieben, im Wasserbade eine halbe Stunde erw. und nach dem Erkalten mit dem doppelten Vol. Alk. versetzt. Es wird filtr., mit 50%igem Alk. ausgewaschen und aus dem Filtr. nach Neutralisation mit Barytwasser der meiste Alk. entfernt. Das Filtr. wird konz. — 4. Aus Cl und Barytwasser oder Cl und  $\text{BaCO}_3$  in der Hitze. Neben Baryumchlorat bildet sich  $\text{BaCl}_2$ . Man lässt die Hauptmenge des  $\text{BaCl}_2$  auskryst. und zersetzt das zurückbleibende mit phosphorsaurem Silber (Chenevix und Vauquelin, Schw. 14. 111; Calvert, Soc. 3. 106; J. B. 1850. 273).

**Eigenschaften.** Monokline, säulenförmige Kryst. (Kopp, Rammelsberg, P. A. 90. 16; nach Wächter rhombisch). Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Wächter, Souchay, A. 102. 381; Millon, A. ch. [3] 7. 305; 9. 418), das bei  $120^\circ$  entweicht. SG. 2,988 (Bödeker). Löst sich wenig in absolutem Alk. (Chenevix). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

0	20	40	60	80	100 <sup>o</sup>
22,8	37,0	52,1	77,5	98,0	126,4 Thle. wasserfreies Salz

(Kremers, P. A. 99. 43, 47).



Die ges. Lsg. siedet bei  $111^{\circ}$ . Beim Erhitzen auf  $250^{\circ}$  entweicht O zugleich mit etwas Cl, bei  $400^{\circ}$  erfolgt Schmelzen (Wächter). Die Zersetzung beim Schmelzen soll zwischen  $300$  bis  $400^{\circ}$  unter Verlust von O nach:  $2\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 = \text{BaCl}_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{O}_2$  erfolgen. Es findet aber noch eine zweite Reaktion statt, durch die das gebildete  $\text{BaCl}_2$  theilweise in  $\text{BaO}$  übergeführt wird (Vauquelin, Potilitzin, B. 1877 c. 709). Die Zersetzung beginnt bei  $300^{\circ}$  und endet bei  $400^{\circ}$ . Bis  $310^{\circ}$  beträgt die Dissociation  $0,2\%$  in  $1\frac{1}{2}$  Stunden, zwischen  $378$  bis  $338^{\circ}$  in 3 Stunden  $11,09\%$  O. Mit leicht brennbaren Stoffen erfolgt Detonation, z. B. mit S (Duflos). Beim Uebergiessen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt eine Lichterscheinung ein (Chenevix). Verhalten gegen J:  $5\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{J} + 6\text{H}_2\text{O} = 5\text{BaJ}_2 + 10\text{HClO}_3 + 2\text{HJO}_3$ . Daneben  $\text{BaJ}_2 + 2\text{HJO}_3 = \text{K}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{HJ}$  (Potilitzin, B. 1887. 772).

Verwendung. In der Feuerwerkerei zu Grünfeuern.

**Baryumperchlorat**  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  entsteht 1. aus Ueberchlorsäure und  $\text{BaO}$  oder  $\text{BaCO}_3$ . Die Lsg. der Ueberchlorsäure erhält man in gleicher Weise wie die der Chlorsäure zur Darstellung des  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ , durch Zersetzung von Kaliumperchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Filtr. wird mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisirt, die Lsg. zusammen mit einer etwa entstandenen Fällung eingedampft und der Rückstand mit Alk. extrahirt. Etwa vorhandenes  $\text{BaCl}_2$  wird mit Silberperchlorat entfernt (Groth, P. A. 133. 226); — 2. Ueberchlorsäures Zink wird durch Zersetzung von Fluorsiliciumzink (gewonnen aus Zinkkarbonat und Fluorsilicium) mit Kaliumperchlorat dargestellt und mit Barytwasser zersetzt. Das Zn wird hierdurch entfernt und man dampft die Lsg. nach dem Filtriren ein (Henry, A. 31. 345); — 3. durch Zersetzung von  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  (Potilitzin).

Eigenschaften. Hexagonale Säulen (Serullas, A. ch. 46. 303) oder Prismen (aus  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Marignac, Recherches sur les form. crist. Genève 1855. 62). Kryst. mit 4 Mol. oder mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Potilitzin, B. 1887. 769). Das Salz ist isomorph mit dem Lithiumperchlorat  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Wyruboff, Extr. Bull. soc. minéralog. 1883. 1. 1). Bei  $100^{\circ}$  verliert es 2 Mol. Krystallwasser (Marignac). Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verliert es  $2\text{H}_2\text{O}$ , bei  $100^{\circ}$   $3\text{H}_2\text{O}$  (Potilitzin). S.  $505^{\circ}$  (Carnelley und O'Shea, Soc. Ch. Ind. 1884. 45, 409). Nicht hygroskopisch, löst sich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Potilitzin). Beginnt sich bei  $400^{\circ}$  zu zersetzen, ist völlig bei  $460^{\circ}$  zersetzt.

## Baryum und Brom.

### Baryumbromid.

#### Brombaryum.

$\text{BaBr}_2$ ; MG. 296,38; 100 Thle. enthalten 46,16 Ba, 53,84 Br.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Sättigung von Barytwasser oder  $\text{BaCO}_3$  mit  $\text{HBr}$  (Balard). Beste Methode zur Rein-

darstellung. — 2. Durch Zerlegung von Baryumsulfid mit HBr (Löwig). — 3. Man trägt Br in mit  $H_2O$  übergossenes überschüssiges  $Ba(OH)_2$ . Es bildet sich  $BaBr_2$  und bromsaurer Baryt, der sich theilweise ausscheidet, das Filtr. wird bis zur Krystallisation eingedampft und aus den Kryst. das  $BaBr_2$  durch Behandlung mit 90%igem Alk. extrahirt (Henner und Hohenhauser, D. 173. 340). — 4. Aus bromsaurem Baryt durch Glühen mit Kohle. — 5. Aus Baryumsulfid und Br.  $BaS + Br_2 = BaBr_2 + S$ . — 6. Man behandelt Br und  $H_2O$  mit Eisenfeile und zerlegt das erhaltene Eisenbromürbromid mit  $Ba(OH)_2$  (Baup). — 7. Aus  $BaCl_2$  und Br (Potilitzin).

Eigenschaften. Kryst. mit 2 Mol. Krystallwasser (Beckmann, J. pr. [2] 26. 385). Die Kryst. sind mit  $BaCl_2$  isomorph, bilden wasserhelle, luftbeständige, rhombische Tafeln, die jedoch eigenthümlich ausgebildet sind (Rammelsberg, P. A. 55. 237; 122. 616; Handl. Wien. Akad. 32. 242). Nach Werther zwei- und eingliedrig. Durch Erhitzen im Luftstrom auf  $75^\circ$  kann nur 1 Mol.  $H_2O$  ausgetrieben werden, bei  $120^\circ$  beginnt erst das zweite Mol. zu entweichen (Beckmann). SG. der Kryst. 3,69, des wasserfreien Salzes 4,23 (H. Schiff, A. 108. 21). Die wässrige Lsg. siedet bei  $113^\circ$ . 100 Thle.  $H_2O$  lösen nach Kremers (P. A. 99. 43) bei

$0^\circ$	98 Thle.	$40^\circ$	114 Thle.	$80^\circ$	135 Thle.
20	104 „	60	123 „	100	149 „

SG. und Gehalt der Lsg. bei  $19,5^\circ$

$5^\circ$	1,045	$25^\circ$	1,262	$45^\circ$	1,580
10	1,092	30	1,329	50	1,685
15	1,114	35	1,405	55	1,800
20	1,201	40	1,485		

(Kremers l. c.; Gerlach, Fr. 8. 285). Löst sich zum Unterschiede von  $BaCl_2$  in Alk. (Heinefeld; Pirna; Henry, J. Ph. 28. 214). Durch die wässrige Lsg. geleitete  $CO_2$  fällt unter Ausscheidung von Br  $BaCO_3$  (Löwig), doch soll hierbei ein Luft-(Sauerstoff-)Gehalt der  $CO_2$  von Bedeutung sein. Zersetzung mit Chlorsilber:

Proz. des entstandenen AgBr in	$3\frac{1}{2}$	6	24 Stunden
wasserfrei . . . . .	76,6	80,0	94,3 94,2%

(Potilitzin, B. 1883. 3051). Absorbirt kein  $NH_3$  (Rammelsberg).

**Baryumperbromide.** Es existirt die Verbindung  $BaBr_6$ .  $BaBr_2 + 2Br_2$  (Gas)  $= BaBr_6$  . . . . . gelöste Salze in  $60H_2O + 20800$ . Dieser Werth ist auch annähernd für den festen Zustand gültig. Hieraus erfolgt:  $BaCl_2 + 4Br_2 = BaBr_6 + 2BrCl$  . . . —  $13600 + 9200 + 20800 = +16400$  cal. Die Reaktion bleibt wegen der Dissociation des Perbromids begrenzt (Berthelot, C. r. 94. 1619).

**Baryumchlorobromid.** Es besteht die Verbindung  $BaCl_2BaBr_2$ . Dieselbe scheint in der Kälte nicht zu dissociiren.  $BaCl_2 + BaBr_2 = BaCl_2 \cdot BaBr_2$  . . . + 3000 cal. in der Kälte (Berthelot, C. r. 94. 1619).

**Baryumhypobromit.** Formel nicht festgestellt. Beim Lösen von wenig Br in Barytwasser entsteht eine bleichende Flüss., die wahrscheinlich neben wenig bromsaurem Baryum und  $BaCl_2$  unterbromigsaures Baryum



enthält. Beim Verdunsten im Vakuum entstehen gelbe Kryst., die Fliesspapier zur Entzündung bringen. Die Lsg. zersetzt sich schnell im Licht und in der Wärme, sowie mit überschüssigem Br (Balard). Eine Lsg. von unterbromigsaurem Baryum erhält man durch Lösen von 100 g kryst.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit 100 ccm Br in 3 l  $\text{H}_2\text{O}$  (Knop, Ch. C. 1870, 294).

**Baryumbromat**  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ ; MG. 392,14; 100 Thle. enthalten 34,90 Ba, 40,68 Br, 24,42 O; entsteht 1. bei Zusatz von überschüssigem Br zu Barytwasser; es fällt bromsaurer Baryt, während  $\text{BaBr}_2$  in Lsg. bleibt (Löwig). — 2. Aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und Chlorbrom (Balard). — 3. Aus bromsaurem Kalium und  $\text{BaCl}_2$  oder Baryumacetat (Löwig, Stas, Atomg. u. Proport. 160). Man versetzt eine siedende wässrige Lsg. von 100 Thln. bromsaurem Kalium mit einer gleichen Lsg. von 74 Thln. kryst.  $\text{BaCl}_2$  oder 160 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem essigsaurem Baryum (Rammelsberg, P. A. 90, 16).

**Eigenschaften.** Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Kryst. (Rammelsberg, P. A. 52, 79; 55, 63), die mit dem chlorsauren Salz isomorph sind. SG. 3,82 (Topsoë). 130 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  mittlerer T. oder 24 Thle. kochenden  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 1 Thl.  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  (Rammelsberg, P. A. 52, 81, 86). Im trockenen Luftstrom verlieren die Kryst. bei  $170^\circ$  ihr Krystallwasser (Potilitzin, B. 1887, 709), nach Rammelsberg erst über  $200^\circ$ . Zwischen  $260$  bis  $265^\circ$  erfolgt Zersetzung (Potilitzin) in O und  $\text{BaBr}_2$ , ohne dass sich Baryumhyperbromat bildet (Rammelsberg), wobei aber zugleich Br frei wird (Stas). Die Zersetzung erlangt zweimal eine Steigerung, weshalb beim Erhitzen zwei isomere Salze  $\text{BaO}_2(\text{BrO}_2)_2$  und  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  entstehen sollen (Potilitzin). Auf glühender Kohle tritt mit grüner Flamme Verpuffung ein (Balard). Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  machen Br frei.

**Baryumperbromat**  $\text{Ba}(\text{BrO}_4)_2$  fällt beim Versetzen von Ueberbromsäure mit  $\text{BaCl}_2$  als amorphes Pulver (Kämmerer, J. pr. 90, 190; J. 1863, 100). Aus einer wässrigen Lsg. von überbromsaurem Kalium mit einer alkoholischen Lsg. von  $\text{BaCl}_2$  entstehen Kryst. des Salzes (Muir, Soc. Ch. Ind. [2] 12, 325).

## Baryum und Jod.

### Baryumjodid.

#### J o d b a r y u m.

$\text{BaJ}_2$ ; MG. 389,94; 100 Thle. enthalten 35,09 Ba, 64,91 J.

**Bildung und Darstellung.** 1. Einwirkung von J auf Schwefelbaryum in wässriger Lsg. (Henry). — 2. Man stellt aus J und  $\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von P eine Lsg. von  $\text{HJ}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  her, durch deren Zersetzung mit  $\text{BaCO}_3$  neben unlösl. phosphorsaurem Baryt eine Lsg. von  $\text{BaJ}_2$  gewonnen wird (Liebig). — 3. Einwirkung von J auf ein Gemisch von schwefligsaurem Baryt und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , wobei neben Baryumsulfat  $\text{BaJ}_2$  entsteht (R. Wagner, J. 1862, 260).  $\text{BaSO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2$

+ 2J = BaJ<sub>2</sub> + BaSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. — 4. Einwirkung von HJ auf erh. Baryt. — 5. Einwirkung von J auf Ba(OH)<sub>2</sub>.

Eigenschaften. Kryst. je nach den Bedingungen mit verschiedenem H<sub>2</sub>O-Gehalte. Aus H<sub>2</sub>O kryst. dicke geriefte Prismen mit 7 H<sub>2</sub>O, welche an den Enden gerade abgeschnitten sind (Croft, Ch. G. 1856. 125; Thomsen, B. 1877. 1343; Beckmann, J. pr. [2] 26. 385). Diese Kryst. zerfliessen an feuchter Luft und verwittern an trockener Luft. Schmelzen bei gelindem Erwärmen. Aus sehr konz. Lsgn. werden Kryst. mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O erhalten, beim Eindampfen der Lsgn. bis fast zur Trockne entstehen Verbindungen mit 2 bis 3 Mol. H<sub>2</sub>O. Noch bei 125° hält BaJ<sub>2</sub> 1 Mol. H<sub>2</sub>O zurück, das erst oberhalb 150° zu entweichen beginnt (Beckmann). Die Kryst. mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O (Werther, J. pr. 91. 331) bilden rhombische Kryst., die mit dem analogen BaBr<sub>2</sub> isomorph sind. Die Kryst. sind sehr zerfliesslich. Beim Erhitzen schmelzen sie im Krystallwasser, verlieren dann dasselbe und schmelzen bei höherer T. von Neuem (Croft). Wasserfreies BaJ<sub>2</sub> ist an der Luft auch zerfliesslich. SG. 4,917 (Filhol). Zersetzt sich beim Erhitzen im Luftstrom unter Abgabe von J (Werther, Croft, Beckmann). Beim Erhitzen im H-Strom oder CO<sub>2</sub>-Strom findet dagegen keine Zersetzung statt (Beckmann). Wird von H<sub>2</sub>O und Alk. leicht gelöst. SG. und Gehalt der Lsgn. an wasserfreiem Salz bei 19,5°

5°	1,045	20°	1,201	35°	1,412	50°	1,704
10	1,091	25	1,265	40	1,495	55	1,825
15	1,143	30	1,333	45	1,596	60	1,970

(Kremers, P. A. 111. 63; Gerlach, Fr. 8. 279).

Na entzieht dem BaJ<sub>2</sub> das J unter Bildung von freiem Ba (Kern. Ch. N. 31. 243). Bildet mit Jodquecksilber (Rohrbach, Ann. Phys. [2] 20. 169) und mit Antimonjodid (Schäffer, P. A. 109. 611) Doppelverbindungen.

**Baryumjodat** Ba(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; MG. 485,70; 100 Thle. enthalten 28,18 Ba, 52,11 J, 19,71 O. Bildung und Darstellung. 1. Durch Lösen von J in Barytwasser (Gay-Lussac, A. ch. 91. 5). — 2. Aus Ba(OH)<sub>2</sub> und Chlortrijodid (Grosourdy, J. chim. med. 9. 248). — 3. Aus Jodsäure und Ba(OH)<sub>2</sub>. Die Lsgn. müssen gekocht werden und Jodsäure muss im Ueberschuss sein. Im anderen Fall enthält der Niederschlag freien Baryt (Nillon, A. ch. [3] 9. 416). — 4. Aus jodsaurem Natron und BaCl<sub>2</sub> in wässriger konz. Lsg. oder Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Rammelsberg, P. A. 44. 577; 137. 313; Ditte, Recherches sur l'acide jodique Paris 1870. 63).

Weisses Pulver (Gay-Lussac). Monokline Kryst., isomorph mit chlorsaurem, bromsaurem Baryum und chlorsaurem Blei (Marignac, A. Min. [5] 9. 50). Kryst. mit 1 Mol. Krystallwasser (Rammelsberg, Millon, Ditte). Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Löst sich schwer in H<sub>2</sub>O und warmer HNO<sub>3</sub> (Rammelsberg), leicht in kalter HCl. 3333 Thle. H<sub>2</sub>O von 18°, 625 Thle. von 100° lösen 1 Thl. kryst. Salz (Gay-Lussac), 1746 Thle. von 15°, 600 Thle. von 100° 1 Thl. wasserfreies Salz (Rammelsberg), 3018 Thle. von 13,5°, 681 Thle. von 100°



(Kremers, P. A. 84. 271). Aus der salpetersauren Lsg. ist es durch  $\text{NH}_3$  theilweise wieder zu fällen. Beim Glühen in der Porzellanretorte werden J und O frei, während eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{BaJ}_2\text{O}_{12}$  zurückbleibt, in einer Menge, die der Gleichung:  $5\text{BaJ}_2\text{O}_6 = \text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12} + 8\text{J} + 18\text{O}$  entspricht (Rammelsberg). Der Rückstand ist wahrscheinlich nicht Fünftel-Ueberjodsaurer Baryt, sondern besitzt die Zusammensetzung:  $\text{BaJ}_2 + 4\text{BaO}$  (Rammelsberg, Abhandlungen 72). Verpufft nicht mit glühender Kohle (Gay-Lussac). Kohlensaures Ammonium und  $\text{NH}_3$  führen es in jodsaures Ammonium und  $\text{BaCO}_3$  über (Kämmerer, Fr. 12. 377). Wird von Kaliumsulfat völlig zersetzt (Sonstadt, Ch. N. 26. 173). Mässig verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  macht Jodsäure frei (Rammelsberg, P. A. 46. 159; 52. 411).

**Baryumperjodate.** Normales Baryumperjodat, Baryumetahyperjodat  $\text{BaJ}_2\text{O}_8$  ist in fester Form nicht bekannt.

**Baryumhalbperjodat,** Baryumdimesohyperjodat  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9$ . Aus der Lsg. der normalen Alkaliperjodate oder des halb überjodsauren Kali fällen Barytsalze  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Im Exsiccator verliert das Salz kein  $\text{H}_2\text{O}$ , dasselbe entweicht erst bei  $240^\circ$ . Aus einer Lsg. von  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$  in viel  $\text{HNO}_3$  beim Versetzen mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  wurde einmal das wasserfreie Salz krystallin. erhalten. Wenn man Barytwasser in Ueberjodsäure tropfen lässt oder wenn man  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 8\text{H}_2\text{O}$  in Ueberjodsäure löst, so entsteht  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Baryumzweifünftelperjodat,** Baryumdimesohyperjodat  $\text{Ba}_3\text{J}_4\text{O}_{19}$ . Die Lsgn. überjodsauren Alkalis geben mit Barytsalzen auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  einen gelatinösen Niederschlag. Oder man versetzt halbüberjodsauren Baryt in  $\text{HNO}_3$  gelöst mit  $\text{NH}_3$ . Nach dem Trocknen bildet der Körper ein lockeres Pulver. Enthält 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die bei  $200^\circ$  entweichen. Ist vielleicht ein Doppelsalz  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + \text{Ba}_3\text{J}_4\text{O}_{10}$ .

**Doppelsalz aus Halbperjodat und normalem Perjodat,** Baryumtrimesohyperjodat  $\text{Ba}_5\text{J}_6\text{O}_{26}$ . Aus der Lsg. von Halbperjodat in Ueberjodsäure entstehen röthlich gefärbte Kryst. von:  $\text{Ba}_5\text{J}_6\text{O}_{26} + 18\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + \text{BaJ}_2\text{O}_8 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Beim Behandeln derselben mit  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9$ , in Lsg. bleibt wesentlich Ueberjodsäure.

**Baryumfünftelperjodat,** Baryumorthohyperjodat  $\text{Ba}_3\text{J}_2\text{O}_{12}$  entsteht beim Behandeln des Glührückstandes von Baryumjodat mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{Ba}_3\text{J}_2\text{O}_{11}$**  entsteht beim Glühen von J mit Baryt. Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$ :  $4\text{Ba}_3\text{J}_2\text{O}_{11} = 4\text{BaO} + 3\text{BaJ}_2 + \text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$ .

**$\text{Ba}_2\text{JO}_4$**  entsteht beim Glühen von  $\text{BaO}_2$  mit J. Zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ :  $16\text{Ba}_2\text{JO}_4 = 4\text{BaO} + 3\text{BaJ}_2 + 5\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$  (Rammelsberg, P. A. 134. 368, 499; 44. 577; 137. 305; Abhandl. S. 42, 69).

**$\text{Ba}_3\text{J}_2\text{O}_{10}$**  entsteht beim Eintropfen einer mit  $\text{NH}_3$  versetzten Lsg. von normalem Baryumperjodat (erhalten aus Barytwasser und überschüssiger wässriger Ueberjodsäure) in salpetersauren Baryt nach:  $\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Ihre, Om öfverjodsyrens maettningskap Örebro 1869. 17).

## Baryum und Fluor.

### Baryumfluorid.

#### Fluorbaryum.

$\text{BaFl}_2$ ; MG. 174,98; 100 Thle. enthalten 78,21 Ba, 21,79 Fl.

**Bildung und Darstellung.** 1. Aus  $\text{HFl}$  und Barytwasser (Gay-Lussac und Thénard). — 2. Man digerirt noch nassen  $\text{BaCO}_3$  mit überschüssiger  $\text{HFl}$ . Es bleibt  $\text{BaFl}_2$  ungelöst, während das Eindampfen der Lsg. sich nicht lohnt (Berzelius, P. A. 1. 18). — 3. Kochen von Kryolith mit Barytwasser (Fleischer). — 4. Umsetzung von  $\text{NaFl}$  mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Gay-Lussac und Thénard, bestritten von Frémy, A. ch. [3] 47. 12, bestätigt durch Moissan). — 5. Einprozentige Lsg. von  $\text{KFl}$  wird im Sieden mit einer Lsg. von 18 g  $\text{BaCl}_2$  in 500 cm  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt (Moissan, Bl. 1891. [3] 5. 152).

**Eigenschaften.** Weisses, nicht krystallin. Pulver, das in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wölsl. ist und beim Verdunsten dieser Lsg. als körnige krystallin. Rinde erhalten wird (Berzelius). Kryst. mit Würfflächen (Scheerer und Drechsel, J. pr. [2] 7. 67). Unzersetzt glühbar (Berzelius). Löst sich in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HFl}$ , aber nicht unzersetzt. Bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  und wenig  $\text{HCl}$  auf  $230^\circ$  erh. säulenförmige Kryst., welche ein Gemisch von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{BaFl}_2$  sind. Auch beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  auf  $240^\circ$  entsteht ein Doppelsalz. Mit Gips findet eine langsame Umsetzung zu kryst. Schwerspath und Flussspath statt. SG. 4,58 (Bödeker), 4,828 bei  $+4^\circ$  (Schröder). Bildungswärme: Aus gasf.  $\text{HFl}$  und Chlorid  $0,5\text{BaFl}_2 + 35700$ , aus gasf.  $\text{HFl}$  und Sulfat  $0,5\text{BaFl}_2 + 28500$  (Guntz, A. ch. [6] 3. 5, 66).

**Fluorchlorbaryum**  $\text{BaClFl}$  entsteht 1. durch Umsetzung von  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{NaFl}$  (Berzelius), vergl. dagegen  $\text{BaFl}_2$ ; — 2. durch Fälln der Lsg. von  $\text{BaFl}_2$  in  $\text{HCl}$  mit  $\text{NH}_3$  (Berzelius); — 3. durch Zusammenschmelzen von 1 Thl.  $\text{NaFl}$  mit 3 bis 6 Thln.  $\text{BaCl}_2$  eventuell unter Zusatz von  $\text{NaCl}$  (Röder, Inaug.-Diss. Kryst. Fluorv. Göttingen 1863. 9).

Weisses Pulver oder dünne Blättchen (Röder). Wird von  $\text{H}_2\text{O}$  unter theilweiser Zersetzung gelöst (Berzelius). Entweder sind die beiden Valenzen des Ba durch 1 At. Cl und 1 At. Fl ges.  $\text{BaClFl}$ , oder es liegt ein Doppelsalz vor  $\text{BaCl}_2 + \text{BaFl}_2$ . Für letztere Formel spricht die leichte Zerlegbarkeit durch  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Baryum und Schwefel.

### Baryummonosulfid.

#### Einfach-Schwefelbaryum.

$\text{BaS}$ ; MG. 168,84; 100 Thle. enthalten 81,05 Ba, 18,95 S.

**Geschichtliches.** Anfangs des 17. Jahrh. entdeckte der Schuhmacher Vincentius Casciorolus in Bologna die Eigenthümlichkeit



des Schwerspathes, mit Kohle geglüht eine im Dunkeln leuchtende Masse zu bilden. Der Alchemist Scipio Begatello, dem 1602 diese Beobachtung mitgetheilt wurde, versandte die Masse als „lapis solaris“, während sie vulgär als „Bologneser oder Bononischer Stein“ bezeichnet wurde. Peter Potier (Poterius) veröffentlichte die Bereitung desselben in der Pharmacopoea spagyrica 1622.

**Bildung und Darstellung.** 1. Man leitet so lange  $\text{H}_2\text{S}$  über glühendes  $\text{BaO}$ , als sich noch  $\text{H}_2\text{O}$  abspaltet:  $\text{BaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{BaS} + \text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 2. 136). — 2.  $\text{CS}_2$ -Dampf zerlegt  $\text{BaCO}_3$  in der Hitze nach:  $\text{BaCO}_3 + 2\text{CS}_2 = \text{BaS} + \text{CO} + 3\text{S}$  (Berzelius). Man leitet ein Gemisch von  $\text{CS}_2$ -Dampf und  $\text{CO}_2$  über glühendes  $\text{BaCO}_3$ . Reiner  $\text{CS}_2$ -Dampf wirkt wenig ein,  $\text{CO}_2$  begünstigt die Reaktion, doch muss  $\text{CS}_2$  im Ueberschuss vorhanden sein, weil  $\text{CO}_2$  das  $\text{BaS}$  wieder zerlegt. An Stelle von  $\text{CO}_2$  können auch, wenngleich weniger vortheilhaft,  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{H}$  verwandt werden. Neben  $\text{BaS}$  bilden sich stets Polysulfide, deren Entstehung nicht zu vermeiden ist. Zur Entfernung dieser Verbindungen erh. man zuletzt im  $\text{H}$ -Strom oder nach Entfernung des  $\text{CS}_2$  kurze Zeit im  $\text{CO}_2$ -Strom und lässt dann in demselben erkalten (Schöne, P. A. 112. 193). — 3.  $\text{CS}_2$  führt  $\text{BaO}$  zunächst in  $\text{BaS}$  und  $\text{BaCO}_3$  über:  $3\text{BaO} + \text{CS}_2 = 2\text{BaS} + \text{BaCO}_3$ . Das  $\text{BaCO}_3$  kann nach 2. weiter zersetzt werden (Berzelius). — 4. In der Technik reduziert man  $\text{BaSO}_4$  zu  $\text{BaS}$  durch Glühen mit Kohle oder C-haltigen Stoffen:  $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO}$  oder  $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} = \text{BaS} + 2\text{CO}_2$ , aber auch durch Glühen im  $\text{H}$ -Strom (Gibbs, Wurtz, D. 125. 257). Um die Reduktion möglichst weit zu treiben, benutzt man die Kohle in sehr feiner Vertheilung und höchst inniger Mischung mit  $\text{BaSO}_4$ . Man mischt 8 Thle. fein pulverisirtes oder geschlämmtes  $\text{BaSO}_4$  mit 2 Thln. Kohlenpulver und bereitet daraus mit 1 Thl. Roggenmehl unter Anfeuchtung mit  $\text{H}_2\text{O}$  einen Teig, der in bedeckten Tiegeln geglüht wird. Oder man formt in den gleichen Mischungsverhältnissen, wie angegeben, Kugeln oder Cylinder, die nach dem Trocknen in einem Windofen zwischen Kohlen geschichtet werden. Wenn das Ganze glüht, bedeckt man mit Asche und Backsteinen, sperrt den Zug ab und lässt langsam erkalten (Liebig, A. 35. 115). Man kann auch ein Gemisch von 100 Thln.  $\text{BaSO}_4$  und 20 Thln. Steinkohlen im reduzierenden Theil des Flammeofens erh. und kann so 83% des Sulfates reduzieren (Scheurer-Kestner). Holzkohle soll weniger gute Resultate liefern und nur halb so viel Sulfat wie Steinkohle zersetzen. Statt Kohle und Mehl kann Steinkohlentheer benutzt werden, der seines flüssigen Zustandes wegen sich mit dem Schwerspath innig mischen lässt (Grüneberg, J. pr. 60. 168; Langsdorf, Polyt. Centr. 1868. 1507), aber jetzt wohl werthvollere Verwendung findet. Es ist auch die Benutzung von Asphaltpech (Lenoir), Sägespänen (Nicklés, Bl. Mulhouse 39. 435), Harz (Berzelius) vorgeschlagen worden. Um die Reduktion zu erleichtern, ist der Zusatz eines Flussmittels empfohlen worden, wodurch die Masse zum Schmelzen kommt. Es kann hierzu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  verwandt werden, wenn die Gegenwart der Na-Salze die weitere Benutzung des Sulfids nicht stört. Man benutzt 4 Thle.  $\text{BaSO}_4$ , 1 Thl. Kohlepulver, 1 Thl.  $\text{NaCl}$  oder wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Buchholz, Gehl. Ann. 1. 310). Ein inniges, trockenes Gemenge aus 100 Thln.

$\text{BaSO}_4$ , 15 Thln. Kohle und 200 Thln.  $\text{NaCl}$  wird auf dem Herde eines Flammofens bis zum Aufhören der Gasentwicklung geschmolzen und im Sand zum Erstarren gebracht (Kuczinsky, D. 135. 455).

**Eigenschaften.** Kryst. mit 6 Mol. Krystallwasser in farblosen, durchsichtigen, sechseitigen Tafeln (Schöne, Rose). Zwischen 100 bis  $350^\circ$  entweicht das Krystallwasser unter Zersetzung des Sulfids. Bei höherer T. tritt Zerfall unter Entwicklung von S und  $\text{H}_2\text{S}$  ein, während  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaSO}_3$  zurückbleiben. Das kryst. Sulfid löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  beim Erwärmen ohne Zersetzung, während geringe Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  einen Zerfall in  $\text{Ba(OH)}_2$  und  $\text{Ba(SH)}_2$  bewirken. Alk. veranlasst Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ . Das durch die Reduktion von  $\text{BaSO}_4$  mit Kohle erhaltene Produkt zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  je nach den Mengen des letzteren. Neben  $\text{Ba(SH)}_2$  und kryst.  $\text{BaS}$  bilden sich Kryst., die noch  $\text{BaO}$  enthalten und annähernd die Zusammensetzung  $4\text{BaO} \cdot 3\text{BaS} \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ , sowie  $\text{BaO} \cdot \text{BaS} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaO} \cdot 3\text{BaS} + 28\text{H}_2\text{O}$  besitzen (Rose). Das wasserfreie  $\text{BaS}$  ist je nach seiner Darstellung weiss, röthlichweiss, grau (Berthier, A. ch. 22. 231). Es leuchtet im Dunkeln, kann fast ohne Zersetzung an der Luft erh. werden, verpufft mit Kaliumnitrat, weniger vollkommen mit Kaliumchlorat (Berthier). Beim Glühen mit Wasserdampf wird H frei und es bildet sich  $\text{BaSO}_4$  (Regnault, A. ch. 62. 386; Lauth, Bl. 5. 249).  $\text{CO}_2$  führt es in das Karbonat über, bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich zunächst  $\text{Ba(SH)}_2$ , das dann weiter zersetzt wird. Säuren veranlassen Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  ohne Abscheidung von S. Metallhydroxyde bilden Metallsulfide neben  $\text{Ba(OH)}_2$ , während zugleich  $\text{BaS}$  niedergeschlagen wird. Schmilzt man gleiche Mol.  $\text{BaS}$  und  $\text{BaCl}_2$  zusammen, so entsteht ein dünner Teig, der zu einer kermesfarbenen, undurchsichtigen Masse erstarrt. 2 Mol.  $\text{BaS}$  liefern mit 1 Mol.  $\text{BaCl}_2$  eine rothbraune Schmelze (Berthier, A. ch. 43. 302). Dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Barytsalzen.

**Baryumsulfhydrat.** Schwefelwasserstoffbaryum  $\text{Ba(SH)}_2$ ; MG. 202,82; 100 Thle. enthalten 67,48 Ba, 31,53 S, 0,99 H; entsteht 1. durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Barytwasser oder in eine warme Mischung von  $\text{BaS}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Filtration, Konzentration des Filtr. unter Luftabschluss und Abkühlen. Das Filtr. von den ausgeschiedenen Kryst. wird im Vakuum weiter konz. oder mit Alk. versetzt und nach dem Filtriren bis  $10^\circ$  abgekühlt. Man leitet in eine bei  $100^\circ$  in einer H-Atm. ges. Lsg. von  $\text{Ba(OH)}_2$  einen O-freien Strom von  $\text{H}_2\text{S}$  mehrere Tage lang bei 60 bis  $70^\circ$  und kühlt ab (Veley, Ch. Soc. Ind. 49. 369); — 2. aus  $\text{BaS}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ :  $2\text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba(OH)}_2 + \text{Ba(SH)}_2$  (H. Rose, P. A. 55. 415; Veley).

Weisse, undurchsichtige Säulen oder nadelförmige Kryst. mit  $4\text{H}_2\text{O}$ . Lösli. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösli. in Alk. Beim Erhitzen für sich oder in einer mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefüllten Kapillarröhre verlieren sie das Krystallwasser (Veley). Schmelzung erfolgt nicht. An der Luft entstehen unterschwefligsaurer und schwefligsaurer Baryt. Vollständige Zersetzung erfolgt erst bei Rothglut (Veley). Eine Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  fällt Manganchlorür unter Freimachung von  $\text{H}_2\text{S}$  (Berzelius, P. A. 6. 441). Die wässerige Lsg. zersetzt sich beim Kochen (Rose), sowie im H-Strom bei  $50^\circ$  (Veley).



**Baryumtrisulfid**, Dreifach-Schwefelbaryum  $\text{BaS}_3$ . Darstellung. 1. Man schmilzt eine innige Mischung von  $\text{BaS}$  mit der halben Menge  $\text{S}$  und verjagt den  $\text{S}$  durch eine Steigerung der T. auf höchstens  $360^\circ$  (Schöne, P. A. 112. 200); — 2. Beim Glühen von 8 Thln.  $\text{BaO}$  und 6 Thln.  $\text{S}$  entsteht neben  $\text{BaSO}_4$   $\text{BaS}_3$ , das der Schmelze durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen wird:  $4\text{BaO} + 10\text{S} = 3\text{BaS}_3 + \text{BaSO}_4$  (Vauquelin, A. ch. 6. 10).

Geschmolzenes  $\text{BaS}_3$  ist gelblichgrün, gepulvert gelb. Es schmilzt bei  $400^\circ$  unter Entweichen von  $\text{S}$ . Völlige Zersetzung erfolgt erst bei starker Rothglut. Feuchte Luft veranlasst Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ , die auch bei der Einwirkung von Wasserdampf beim Glühen eintritt (Gay-Lussac, A. ch. 40. 304). In heissem  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlös. mit dunkelrother Farbe. Die Lsg. wird an der Luft oxydirt, es scheiden sich  $\text{BaCO}_3$  und Baryumhyposulfit aus. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man  $\text{BaS}$ ,  $\text{BaS}_4$ ,  $\text{Ba}_4\text{S}_7$ . Mit Manganoxydulsulfat wird kein  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt.

**Baryumtetrasulfid**, Vierfach-Schwefelbaryum  $\text{BaS}_4$  entsteht 1. beim Kochen von 7 Thln.  $\text{BaS}$  mit 4 Thln.  $\text{S}$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$ ; man filtr. und lässt bei Luftabschluss erkalten (Schöne, P. A. 112. 224; 117. 59); — 2. Eine warm ges. Lsg. von  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  löst  $\text{S}$  zu einer rothen Lsg., aus welcher sich Kryst. von  $\text{BaS}_4$  ausscheiden (Veley, Ch. Soc. 49. 369). — 3. Aus  $\text{BaS}_3$  beim Verdampfen der wässerigen Lsg. im Vakuum.

Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Säulen, oder mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Veley). Ursprünglich roth, färbt es sich beim Aufbewahren heller. SG. 2,988 bei  $20^\circ$ . Die Lsg. reagirt alkalisch. Beim Erhitzen unter Luftabschluss entweicht von  $105^\circ$  an  $\text{S}$ , bei  $200^\circ$  tritt  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus, bei  $300^\circ$  erfolgt vollständige Zersetzung unter Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Zurücklassung von  $\text{BaS}_3$  und  $\text{BaSO}_4$ :  $3\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 7\text{BaS}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{S} + 6\text{S}$ . In luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  unzersetzt lös., 1 Thl. in 2,42 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ . An der Luft entweicht  $\text{H}_2\text{S}$ , und Baryumhyposulfit und Baryumkarbonat werden ausgeschieden. Unlös. in  $\text{CS}_2$ , sowie in Alk., durch letzteren aus der wässerigen Lsg. fällbar. Haltbarer und beständiger als die anderen Sulfide.  $\text{HCl}$  entwickelt unter Abscheidung von  $\text{S}$   $\text{H}_2\text{S}$ , Manganoxydulsulfat dagegen nicht.

**Baryummono- und -tetrasulfid**  $\text{Ba}_4\text{S}_7 \cdot 25\text{H}_2\text{O} = 3(\text{BaS}) \cdot \text{BaS}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich nach dem  $\text{BaS}$  aus der Lsg. des Trisulfids in  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Schöne, P. A. 112. 215). Orangegelbe, monokline Prismen. An der Luft leicht zu Baryumhyposulfit oxydirbar, das auch durch freiwillige Zersetzung entsteht. Verliert bereits an der Luft einen Theil des Krystallwassers, das vollständig bei  $100^\circ$  entweicht. Bei höherer T. bildet sich unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  unterschweflig-saurer Baryt. In  $\text{H}_2\text{O}$  lös. Durch Säuren unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung zersetzbar. Wahrscheinlich ein Doppelsalz von Mono- und Tetrasulfid  $3\text{BaS} \cdot \text{BaS}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . Es ist dagegen wohl kaum anzunehmen, dass in dem Doppelsalz das Krystallwasser so wie im Mono- und Tetrasulfid gebunden ist, wodurch die Formel  $3(\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entstände.

**Baryumpentasulfid**, Fünffach-Schwefelbaryum. Die Existenz des Baryumpentasulfids ist nicht sicher festgestellt, wenigstens ist die Verbindung nicht analysenrein dargestellt worden. Kocht man  $\text{BaS}$  oder  $\text{Ba(OH)}_2$  mit  $\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , so entsteht eine gelbrothe Lsg., die auf 1 At. Ba etwas mehr als 5 At. S enthält, beim Erkalten S abscheidet und dann noch auf 1 At. Ba 5 At. S enthält. Im Vakuum abgedunstet entsteht eine gelbliche, amorphe Masse, die sich an der Luft oxydirt und S, sowie Baryumhyposulfit liefert (Berzelius). Die aus  $\text{BaS}$  und S erhaltene Lsg. gibt beim Verdunsten  $\text{BaS}_4$  und S.

**Baryumsulfit**  $\text{BaSO}_3$  entsteht 1. aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$ . Man leitet zu einer Mischung von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Schweflige Säure oder erh.  $\text{BaO}$  im  $\text{SO}_2$ -Strom, wodurch zwischen 200 und 230° das Salz entsteht (Birnbaum und Wittich, B. 1880); — 2. aus Barytsalzen und Natriumsulfit. Man fällt  $\text{BaCl}$  mit Natriumsulfit (Foureröy und Vauquelin, A. ch. 24. 301). Man versetzt eine Lsg. von kryst. Natriumsulfit in 150 ccm heissen  $\text{H}_2\text{O}$  mit 24,4 g  $\text{BaCl}_2$  in 150 ccm heissen  $\text{H}_2\text{O}$  (Forster, P. A. 133. 239). Oder man fällt  $\text{Ba(NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Muspratt, A. 50. 273).

Kryst. in feinen Nadeln oder Prismen (Muspratt), sowie in Tetraëdern (Fourcroy und Vauquelin). Die Kryst. enthalten wenig  $\text{H}_2\text{O}$  in wechselnden Mengen, 1,42% (Berzelius), 2,46% (Muspratt). Löst sich beim Erwärmen in wässriger Schwefliger Säure und kryst. aus. Beim Erhitzen der Lsg. unter Luftabschluss tritt Zersetzung zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einer Polythionsäure ein (St. Pierre, C. r. 74. 52). Beim Erhitzen unter Luftabschluss entsteht ein Gemenge von  $\text{BaS}$  und  $\text{BaSO}_4$  (Muspratt, P. A. 67. 248; Rammelsberg, P. A. 67. 245 und Chem. Abhandl. 87)  $4\text{BaSO}_3 = 3\text{BaSO}_4 + \text{BaS}$ . Densitätszahl (Groschans, R. 4. 1) (A in Molekulargrösse ausgedrückt):

Gewicht	Wasser	t	$\frac{dt^\circ}{t^\circ}$	B Densität
349	0,45	19	1,03955	29

Wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  quantitativ in  $\text{BaSO}_4$  übergeführt (Classen und Bauer, B. 1883. 1061).

### Baryumsulfat.

$\text{BaSO}_4$ ; MG. 232,68; 100 Thle. enthalten 58,81 Ba, 13,74 S, 27,45 O.

**Vorkommen.** Als Schwerspath (einfach Baryt genannt) und Allomorphit, mit  $\text{SrSO}_4$  im Barytocölestin.

**Geschichtliches.** Nachdem Vincentius Casciorolus und Scipio Begatello aus dem Schwerspath den im Dunkeln leuchtenden „Bologneser Stein“ dargestellt hatten, erklärte Wallerius den Schwerspath für Gyps Gypsum spathosum, Cronstedt für eine besondere Spezies Marmor metallicum. Marggraf wies in ihm 1750  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach und Gahn vermuthete in ihm, nachdem Scheele 1774 den Baryt als Erde erkannt hatte, 1775 diese Base.



**Bildung und Darstellung.** 1. Leitet man die bei der Dest. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehenden Dämpfe ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$ ) über erw.  $\text{BaO}$ , so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung das Sulfat (Bussy, J. Ph. 10. 370). Beim Zusammenschmelzen von  $\text{BaO}$  mit  $\text{SO}_3$  bei  $25^\circ$  bildet sich gleichfalls unter heftiger Reaktion das Sulfat (Kuhlmann, A. 27. 22). — 2.  $\text{BaO}_2$  vereinigt sich mit  $\text{SO}_2$  beim Erhitzen unter Feuererscheinung (Wöhler, A. 78. 125). — 3. Völlig wasserfreie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , SG. 1,848) reagiert mit  $\text{BaO}$  nicht. Sobald derselbe aber durch einen warmen Gegenstand an irgend einer Stelle erw. ist, erfolgt die Reaktion sofort in heftiger Weise. Das Gleiche tritt ein, wenn man einen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  hinzusetzt, wahrscheinlich weil das  $\text{H}_2\text{O}$  sich mit  $\text{BaO}$  zum Hydroxyd vereinigt und die hierdurch entstehende Wärme zur Einleitung der Reaktion genügt. Ebensowird sofortige Reaktion an feuchter Luft, sowie bei einem auch nur geringen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dass feuchter  $\text{BaO}$ , der also theilweise  $\text{Ba(OH)}_2$  enthält, ebenfalls mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert, beruht wohl auch auf einer Wärmeentwicklung.  $\text{H}_2\text{O}$ -haltige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit Aethyl-, Methylalkohol oder Ae. versetzt ist, reagiert mit  $\text{Ba(OH)}_2$  nicht (Kuhlmann). — 4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Sulfate in wässriger Lsg. verwandeln Ba-Salze in das Sulfat. Im Allgemeinen ist die Reaktion quantitativ, alles vorhandene Ba wird in das Sulfat übergeführt. Natürliches  $\text{BaCO}_3$ , Witherit, wird jedoch von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur unvollkommen angegriffen, während die Zersetzung leicht beim Kochen nach Zusatz von 4%  $\text{HCl}$  gelingt (Pelouze, C. r. 48. 771). Bei entsprechender Verdünnung verläuft die Umsetzung bisweilen langsam. Eine Lsg. von gleichen Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$  in der 5000fachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  ist erst nach 4 Tagen vollständig umgesetzt (Joulin, A. ch. [4] 30. 274). Eine Reihe von Verbindungen vermögen die vollständige Fällung des  $\text{BaSO}_4$  zu verhindern.\* Diese Stoffe sind: Freies  $\text{Cl}$  (Erdmann, J. pr. 75. 214), freies  $\text{Br}$ ,  $\text{HNO}_3$  (Gutkowsky, B. 5. 330), Metaphosphorsäure (Scheerer, J. pr. 75. 113), Nitrate von K, Na,  $\text{NH}_4$  (Fresenius, Quantit. Analyse 6. Aufl. 1. 152), Citrate,  $\text{MgCl}_2$ . Abgesehen davon, dass bei der Darstellung des  $\text{BaSO}_4$  durch die Gegenwart von Salzen etc. ein Verlust an Ba stattfinden kann, wird auch die Reinheit des  $\text{BaSO}_4$  beeinflusst. Verschiedene in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Salze werden bei der Fällung des Sulfates mit niedergerissen und können dem Sulfat nur schwierig entzogen werden. Derartige Salze sind:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Turner, Phil. Trans. 1820. 1. 291),  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (W. Biehl, A. 121. 98),  $\text{NaNO}_3$  (Mitscherlich, P. A. 55. 214),  $\text{BaCl}_2$  (Siegle, J. pr. 69. 142),  $\text{MgCl}_2$ , Kobalt-, Kupfersalze,  $\text{Ba(NO}_3)_2$ . — In der Technik fällt man  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. von 24 bis  $25^\circ$  Bé. (1,21 SG.) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $30^\circ$  Bé. (1,26 bis 1,27 SG.). Nach Absetzung des Niederschlages wird die Flüss. ( $\text{HCl}$  von  $6^\circ$  Bé.) abgezogen, der Niederschlag ausgewaschen und feucht verpackt. — 5. Durch Oxydation von  $\text{BaS}$  mit rauchender  $\text{HNO}_3$  entsteht  $\text{BaSO}_4$  (Schöne, P. A. 112. 214). — 6. Von einer Mischung von 1 Thl.  $\text{BaCO}_3$  und 3 Thln.  $\text{NaSO}_3$  werden durch einen kurze Zeit währenden Druck von 6000 Atm. 59,16% Karbonat in Sulfat übergeführt, durch blosses Schütteln 49,79%. Nach drei Kompressionen hatten sich 69,25%, nach sechs Kompressionen 73,31%  $\text{BaSO}_4$  gebildet. Das nicht gepresste Gemisch hatte sich selbst nach 14 Tagen nicht weiter verändert, das der einmaligen Pression unterworfen gab nach 14 Tagen 64,66%, das

dreimal gepresste 77,38%, das sechsmal gepresste 80,31%. Jedoch scheint der Gleichgewichtszustand schon nach 7 Tagen eingetreten zu sein. Bei höherer T. wird die Reaktion nicht gefördert, sondern verhindert (Spring, Bl. [2] 46. 299).

Eigenschaften. Schwerspath kryst. im rhombischen System (G. Rose, Petersen, P. A. 134. 64; Busz, Z. Kryst. 10. 32). H. 2,5 bis 3,5, SG. 4,34 bis 4,46 je nach dem Sr-Gehalt. Künstlich dargestellt ist es ein weisses Pulver, SG. 4,53 (G. Rose), 4,51 (H<sub>2</sub>O von 3,9° Schröder). Es soll bereits bei der Fällung krystallin. sein (Scheerer und Drechsel, J. pr. [2] 7. 68), doch ist dies wohl von den bei der Fällung eingehaltenen Bedingungen abhängig. Deutliche, eventuell mikroskopische Kryst. werden erhalten: 1. Man erh. das frisch gefällte Sulfat mit verd. HCl oder einer Lsg. von Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> 60 Stunden lang im Einschlussrohr auf 250° (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 155). — 2. Man erh. BaCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 Stunden lang auf 245°. — 3. Man löst BaSO<sub>4</sub> in Metaphosphorsäure oder fällt das Sulfat in Gegenwart derselben und lässt die Lsg. stehen. Bei der Umwandlung in gewöhnliche Phosphorsäure scheidet sich BaSO<sub>4</sub> kryst. aus (Scheerer und Drechsel). — 4. Durch langsame Zersetzung von Sulfaten mit Barytsalzen, z. B. FeSO<sub>4</sub> und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Macé, C. r. 36. 825), Zusammenbringen von BaFl<sub>2</sub> und CaSO<sub>4</sub>, Einbringen von festem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in BaCl<sub>2</sub>-Lsg. (Guignet, C. r. 103. 873). — 5. Erhitzen von BaSO<sub>4</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Schultz-Sellac). — 6. Zusammenschmelzen von 12 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 50 g BaCl<sub>2</sub> (Manross, A. 82. 348).

1 Thl. BaSO<sub>4</sub> ist in mehr als 400000 H<sub>2</sub>O lösl. (Fresenius, Fr. 9. 52). Auch Erhitzen mit H<sub>2</sub>O auf 250°, selbst bei Anwesenheit von Natriumsulfid bewirkt keine merkliche Lsg. (Sénarmont), ebenso wenig wie Anwesenheit von NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KClO<sub>3</sub> (Brett, Wittstein, Wackenroder, Fresenius). 1000 Thle. HNO<sub>3</sub> von 1,167 SG. lösen 2 Thle., 1000 Thle. von 1,032 SG. 0,062 Thle. (Calvert, Chem. Gaz. 1856). 1000 Thle. 3%iger HCl lösen 0,06 Thle., beim Kochen mehr (Siegle, J. pr. 69. 142). Das geringste Lösungsvermögen besitzt Essigsäure. 100 Thle. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen 2,22 (Lies-Bodart und Jacquemin, C. r. 46. 1206), nach H. Struve (Fr. 9. 34) 5,67 Thle. BaSO<sub>4</sub>. Kochende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst 10 bis 12% BaSO<sub>4</sub>. Löst sich in Säuren von 100° reichlicher als in kochender (Schultz, P. A. 133. 146). Löslichkeit in Säuren (n Verdünnungsgrad, Zahl der Kubikcentimeter verd. Säure, welche ein Milligrammäquivalent enthalten):

HCl . . . . .	0,017	0,084	0,106	0,137
HNO <sub>3</sub> . . . . .	0,048	0,055	0,088	0,130
n . . . . .	0,2	0,5	1	2

In siedender 40%iger HBr ist die Löslichkeit 1:2500, in HJ 1:6000 (Haslam, Ch. N. 53. 87). 230000 Thle. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. lösen 1 Thl. BaSO<sub>4</sub> (O. L. Erdmann). In geschmolzenem NaNO<sub>3</sub> sind 2,61% BaSO<sub>4</sub> lösl. (Guthrie, Ch. Soc. Ind. 47. 94). In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (91% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bleibt der Löslichkeitskoeffizient bei allen Mengen BaCl<sub>2</sub> gleich. Für das ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf-, zehn-, zwanzigfache Volumen der Lsgn. des CaCl<sub>2</sub> oder Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> waren die zwei-, drei-, vier-, fünf-, zehn-, zwanzigfachen Mengen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erforderlich.



1 g  $\text{BaSO}_4$  aus  $\text{BaCl}_2$  gefällt, braucht zur Lsg. 3153 g 91°ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 g  $\text{BaSO}_4$  aus  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gefällt, braucht 1519 g. Die Differenz ist wohl durch die freiwerdende  $\text{HNO}_3$  veranlasst (Varenne und Pauleau, C. r. 93. 1016). Schwerspath zeigt geringes elektrisches Leitungsvermögen (Curie, C. r. 103. 928). Refraktion des Schwerspathes ( $\alpha$  grösster,  $\beta$  mittlerer,  $\gamma$  kleinster Index)  $\alpha = 0,0431$ ,  $\beta = 0,0430$ ,  $\gamma = 0,0420$  (Dufet, P. A. [2] Beibl. 10. 398). Bei 35° Wedgw. schmilzt  $\text{BaSO}_4$  zu einer weissen Masse (Saussure).

Wird durch Glühen im H-Strom in  $\text{BaS}$  übergeführt, durch Glühen im  $\text{HCl}$ -Strom bei Rothglut in  $\text{BaCl}_2$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die dann weiter zersetzt wird (Boussingault, C. r. 78. 593). Beim Glühen mit Kohle entsteht zunächst  $\text{BaS}$ , selbst bei Weissglut (Berthier, A. ch. [4] 12. 419). In der Bunsenflamme erfolgt dagegen eine partielle Dissociation, indem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Theil verflüchtigt wird und der Rückstand alkalische Reaktion zeigt (Bunsen, A. 111. 256). Bei Eisenschmelzhitze geht im Gebläse alles  $\text{SO}_3$  mit einem Theil des  $\text{BaO}$  fort und es bleibt  $\text{BaO}$  krystallin. zurück (Boussingault, A. ch. [4] 12. 419). Im Volta'schen Flammenbogen erfolgt Verflüchtigung unter Desoxydation und Reoxydation (Jeremin, B. 1881. 1704).  $\text{CO}$  reduziert zu  $\text{BaS}$ , während beim Glühen mit  $\text{CS}_2$  ausserdem  $\text{BaCO}_3$  entsteht (Berzelius). In einem Gemische von Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  wird  $\text{BaSO}_4$  zu  $\text{BaO}$  reduziert, gleichzeitig entstehen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Jacquemin, C. r. 46. 1174). Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  führt in  $\text{BaCl}_2$  über (H. Rose, P. A. 74. 569), jedoch nur unvollständig (Fresenius). Kochende Kalilauge zersetzt  $\text{BaSO}_4$  nicht, Schmelzen mit  $\text{KOH}$  liefert  $\text{BaCO}_3$  (H. Rose, P. A. 95. 96), was John bestritten hatte. Alkalikarbonate zersetzen  $\text{BaSO}_4$ . Vollständige Umwandlung von  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  erfolgt beim Zusammenschmelzen von 6 bis 7 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder 8 bis 9  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 1 Mol.  $\text{BaSO}_4$ . Bei Anwendung von gleichen Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  bleiben je nach der Glühtemperatur 61,6 bis 71,9%  $\text{BaSO}_4$ , bei gleichen Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  50 bis 68,3% unzersetzt (Berthier). Die wässerigen Lsgn. der Alkalikarbonate wirken je nach der Konzentration mehr oder weniger zersetzend ein, ges. Lsgn. nur in geringem Grade. Kochen von 1 Mol.  $\text{BaSO}_4$  mit 15 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bewirkt vollständige Umsetzung, bei geringeren Mengen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist die Zersetzung unvollständiger. Beim halbstündigen Kochen gleicher Mol.  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 60 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  werden 11,78%  $\text{BaSO}_4$  zersetzt (H. Rose, P. A. 94. 482). Beim Eindampfen gleicher Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  zur Trockne werden 77%  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  umgewandelt (Vogel und Reischauer, N. J. P. 9. 72).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wirkt schwächer und führt nur 55% in  $\text{BaCO}_3$  über. Beim Kochen gleicher Mol.  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 60 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  werden nur 9,22%  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  übergeführt. 6 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1 Mol.  $\text{BaSO}_4$  setzen sich beim Kochen vollständig um. Kocht man gleiche Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  mit 60 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , so werden nach:

$\frac{1}{2}$	1	2	4	6	8	10	12	14	16	Stunden Kochen
12,9	16,8	17,5	18,7	15,8	16,3	17,9	19,0	18,4	16,8%	$\text{BaSO}_4$

zersetzt (H. Rose).

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ist fast wirkungslos (H. Rose, Reinsch, N. J. P. 34. 11).  $\text{Fe}$  zersetzt  $\text{BaSO}_4$  bei Rothglut nach:  $3\text{BaSO}_4 + 8\text{Fe} =$

$3\text{BaS} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zn gibt  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnS}$  und  $\text{ZnO}$  (d'Heureuse, P. A. 75. 273). Beim Erhitzen von  $\text{BaSO}_4$  mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf 1000 bis 1200° entweichen  $\text{SO}_2$  und O und es bleibt  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$  zurück (Maumené, D.R.P. Nr. 17385; D. 244. 254).

Anwendung. Als Malerfarbe unter dem Namen Blanc fixe, Permanentweiss (eingeführt von Kuhlmann).

**Baryumhydrosulfat**, Saures Baryumsulfat, Halbgesättigtes Baryumsulfat  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ . Baryumsalze lösen sich allgemein in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhält man aus dieser Lsg. beim Abkühlen Baryumhydrosulfat. Oder man dampft die Lsg. von  $\text{BaSO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein (Schultz, P. A. 133. 146). Lässt man  $\text{BaSO}_4$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen einige Zeit in der Wärme stehen, so wird das normale Sulfat in das saure Salz übergeführt (Berzelius, A. P. 46. 241). Man sättigt konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100° mit  $\text{BaSO}_4$  und erh. die Lsg. mit weiterem  $\text{BaSO}_4$  einige Grade höher (Schultz).

Kryst. aus konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Körnern oder Prismen wasserfrei, an feuchter Luft in feinen Nadeln mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Schultz). Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt (Struve, Fr. 9. 34), zersetzt sich jedoch mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. (Lies-Bodart und Jacquemin, C. r. 46. 1206). Schmilzt über 100° unter Zersetzung (C. Schultz).

**Baryumpyrosulfat**  $\text{BaS}_2\text{O}_7$ . Darstellung. Man löst 15,89 Thle.  $\text{BaSO}_4$  in 100 Thln. rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dampft nicht zu weit ein (Struve). Man reibt  $\text{BaSO}_4$  mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen und erh. den gebildeten Syrup auf 150°, wobei sich neben Pyrosulfat saures Baryumsulfat abscheidet. Man bringt 20 bis 50 g fein zerriebenes, völlig trockenes  $\text{BaSO}_4$  mit rektifizirtem  $\text{SO}_3$  in einer kleinen Retorte zusammen und entfernt den Ueberschuss an  $\text{SO}_3$  durch Erhitzen auf 100 bis 200° (H. Schulze, B. 1884. 2707). Glänzende Körner oder lockere oder schwach gesinterte Masse. Schmilzt beim Erhitzen nicht, dekrepitirt und zersetzt sich beim Glühen. Stark hygroskopisch, erw. sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  heftig (Schultz-Sellack, B. 4. 111).

**Baryumthiosulfat**, Baryumhyposulfit  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  entsteht 1. durch langsame Oxydation der verschiedenen Baryumsulfide (s. d.). — 2. Man löst 24,8 g kryst. Natriumhyposulfit in 100 ccm kochenden  $\text{H}_2\text{O}$  und setzt eine Lsg. von 24,4 g kryst.  $\text{BaCl}_2$  oder die entsprechende Menge Baryumacetat in 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst hinzu.  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  scheidet sich theilweise aus, das in Lsg. gebliebene wird durch Zusatz von Alk. gefällt (Forster, P. A. 133. 236; Letts, Diss. Göttingen 1873). — 3. Aus Baryumsuperoxyd und  $\text{CS}_2$ .

Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln oder Blättchen (Rose, P. A. 21. 437). Das Krystallwasser soll nach Rose und Letts im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei 100° entweichen, während Rammelsberg (P. A. 56. 295; Chem. Abh. 1888. 78) bei 100° keinen Gewichtsverlust beobachtete. Vielmehr entweicht das  $\text{H}_2\text{O}$  erst bei 170° (von Pape, P. A. 122. 406 bestätigt). Beim weiteren Erhitzen entweichen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und S, während  $\text{BaS}$  und  $\text{BaSO}_4$  zurückbleiben (Rose). Beim Erhitzen



unter Luftabschluss entsteht S, aber keine  $\text{SO}_2$ . Der gelbliche Rückstand gibt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  BaS. Im Rückstand ist  $\text{BaSO}_3$  vorhanden. Säuren entwickeln  $\text{SO}_2$  ohne Abscheidung von S vielleicht nach:  $6\text{BaS}_2\text{O}_3 = 3\text{BaSO}_4 + 2\text{BaSO}_3 + \text{BaS} + 6\text{S}$  (Rammelsberg). Liefert mit Schwefelchlorür und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pentathionsaures Baryum (Spring, B. 6. 1108; Chancel und Deacon, C. r. 56. 710). Kupfersulfat wird in Tetrathionat übergeführt (Chancel und Deacon). Schwerlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlös. in Alk. und durch denselben aus der wässerigen Lsg. fällbar.

**Baryumdithionat**, Baryumhyposulfat  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  entsteht durch Umsetzung von Mangandithionat mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Gay-Lussac) oder  $\text{BaSO}_3$  (Stas)  $\text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{BaS}_2\text{O}_6$  oder  $\text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{BaS} = \text{MnS} + \text{BaS}_2\text{O}_6$ . Das Filtr. aus der unter Abkühlung erfolgten Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf  $\text{MnO}_2$  wird mit einer Lsg. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder BaS bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das Filtr. wird eingedampft (Gay-Lussac und Welter, A. ch. 10. 312; Stas, Atomg. 117).

Kryst. aus der heissen Flüss. beim Abkühlen in rhombischen Kryst. mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (Gay-Lussac und Welter, Heeren, P. A. 7. 172), beim Verdunsten mit 4 Mol. (Heeren) monoklin. Das mit  $2\text{H}_2\text{O}$  kryst. Salz verwittert an der Luft nicht. SG. bei  $13,5^\circ$  5,636. Sied. der ges. Lsg.  $102^\circ$ , 1 Thl. löst sich in 0,994 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Baker, Bl. [2] 44. 166). Es löst sich bei  $8^\circ$  in 7,17 Thln. (Gay-Lussac), bei  $18^\circ$  in 4,04 Thln., bei  $100^\circ$  in 1,1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  (Heeren). Ist unlös. in Alk. Durch Natriumamalgam wird es zu Baryumsulfit übergeführt (Otto, A. 147. 187). Das mit  $4\text{H}_2\text{O}$  kryst. Salz verwittert an der Luft und verwandelt sich in der Hitze glatt, ohne Aenderung der Krystallform, in Sulfat. SG. 3,142 (Topsoë). Kann bei 95 bis  $100^\circ$  unzersetzt entwässert werden. Ist in 10%iger Lsg. beim Kochen stabil, während es bei  $155^\circ$  in  $\text{SO}_2$  und  $\text{BaSO}_4$  gespalten wird (Deregibus, A. ch. [4] 3. 329).

**Baryumtrithionat**  $\text{BaS}_3\text{O}_6$  entsteht 1. aus Trithionsäure durch Füllen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Langlois); — 2. bei Neutralisation von Trithionsäure mit  $\text{BaCO}_3$  und Füllen des Filtr. mit absolutem Alk. (Kessler, P. A. 74. 250); — 3. durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Baryumsulfit (Spring, B. 6. 1108). Glänzende Blättchen, mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . In wässriger Lsg. leicht zersetzlich.

**Baryumtetrathionat**  $\text{BaS}_4\text{O}_6$ . Darstellung. Man neutralisirt eine bekannte Menge Tetrathionsäure mit der entsprechenden Menge Baryumacetat und fällt die Lsg. mit Alk. (Kessler, P. A. 74. 249). — Man versetzt einen Brei von Baryumhyposulfit und  $\text{H}_2\text{O}$  mit J, bis die anfänglich gelöste Masse erstarrt. Die ausgeschiedenen Kryst. werden durch Behandlung mit Alk. von J und  $\text{BaJ}_2$  befreit und durch Umkrystallisiren aus  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt (Fordos und Gélis, C. r. 15. 920). — Man zersetzt Baryumpentathionat mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Fordos und Gélis, A. ch. [3] 22. 66).

Kryst. in Tafeln (Kessler) mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (Sobrero und Sellni, A. ch. [3] 28. 210). Im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweicht 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$

(Plessy, A. ch. [3] 20. 162), an der Luft sind die Kryst. beständig (Fordos und Gélis). Beim Erhitzen bleibt  $\text{BaSO}_4$  zurück, ausserdem entstehen  $\text{H}_2\text{O}$ , S und  $\text{SO}_2$  (Fordos und Gélis). Die Oxydation liefert 4 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fordos und Gélis).

**Baryumpentathionat**  $\text{BaS}_5\text{O}_{11}$  entsteht 1. durch Neutralisation von wässriger Pentathionsäure mit  $\text{BaCO}_3$  und Versetzen des Filtr. mit Alk., wodurch das Salz niederfällt. Zur Reinigung löst man nochmals in  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt mit alkoholhaltigem Ae. (Fordos und Gélis, A. ch. [3] 22. 66; Lenoir, A. 62. 253); — 2. durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf unterschwefligsaures Baryum, wobei sich S ausscheidet (Spring, B. 6. 1108).

Durchsichtige, farblose, tetragonale Prismen. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., schwer-lösl. in Alk., durch letzteren aus der wässrigen Lsg. fällbar. Die Kryst. halten hartnäckig Alk. zurück. Kryst. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , nach Lewes (Ch. N. 43. 41) mit 3 Mol. Leicht zersetzlich, zerfällt beim wiederholten Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  in Baryumtetrathionat und -trithionat. Bei stärkerem Erhitzen bleibt die theoretisch zu erwartende Menge  $\text{BaSO}_4$  zurück, während S,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  entweichen. Die wässrige Lsg. entwickelt beim Kochen  $\text{SO}_2$ . Neben S entsteht letztere auch beim Aufbewahren der wässrigen Lsg. des Barytsalzes. Cl oder unterchlorige Säure oxydirt es nach:  $\text{BaS}_5\text{O}_{11} + 14\text{H}_2\text{O} + 20\text{Cl} = \text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{HCl}$ . J wird nicht absorbirt, Uebermangansäure oxydirt es nur in stark saurer Lsg.

### Baryum und Stickstoff.

**Baryumhyponitrit**  $\text{Ba(NO)}_2$  scheidet sich beim Vermischen von  $\text{NaNO}$  mit Ba-Salz in wässriger Lsg. als weisser, voluminöser, rasch krystallin. werdender Niederschlag aus. Verd. Lsgn. liefern schöne, oft centimeterlange Nadeln.

In  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., wird durch Stehen mit demselben in Stickstoffoxydul und  $\text{Ba(OH)}_2$  zerlegt, ebenso durch die  $\text{CO}_2$  der Luft in feuchtem Zustande. In konz. Säuren löst es sich unter Stickstoffoxydul-entwicklung. In verd. Essigsäure ist es unverändert lösl. und kann aus der Lsg. durch  $\text{NH}_3$  und  $\text{Ba(OH)}_2$  gefällt werden. Wird zu dem in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirten Salz allmählich verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, so bildet sich ein in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Ba-Salz und die Flüss. bleibt neutral, so lange nicht mehr als 1 Aeq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 2 Aeq. Ba-Salz zugesetzt ist. Bei weiterem Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird die Lsg. stark sauer, während sich reichliche Mengen Baryt in der Lsg. befinden. Die eben noch neutrale Lsg. liefert auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  oder Barytwasser reinen  $\text{Ba(NO)}_2$ . Die Isolirung des gebildeten sauren Salzes gelingt nicht (Zorn, B. 1882. 1258).

**Baryumhyponitrososulfat**, Baryumnitrososulfat  $\text{BaSO}_3(\text{N}_2\text{O}_2)$  wird aus der Lsg. eines Nitrososulfates durch konz. Barytwasser ohne Aufbrausen als weisser Niederschlag gefällt. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., braust mit Säuren unter Bildung von  $\text{BaSO}_4$  auf (Divers und Tamemasa-Haga, Soc. 47. 364).



**Baryumnitrit**  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ . Darstellung. 1. Man leitet die aus rauchender  $\text{HNO}_3$  beim Erhitzen entstehenden Dämpfe von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. bis zur Neutralisation und behandelt den Trockenrückstand der Lsg. mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus der so erhaltenen Lsg. erhält man  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  beim Verdampfen (Fritzsche, P. A. 19. 179). Statt  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ist auch  $\text{BaCO}_3$  zu verwenden (Hampe, A. 125. 337). — 2. Man glüht  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gelinde (Hesse, P. A. 12. 270). Der Rückstand wird in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Lsg. nach Entfernung von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  durch Krystallisation mit  $\text{CO}_2$  zur Fällung von freiem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  behandelt. Dann versetzt man das Filtr. mit kleinen Mengen Alk., um noch vorhandenes  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  zu entfernen. Sobald Flocken von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  auftreten, lässt man einige Zeit stehen und fällt mit Alk. (Fischer, P. A. 77. 115; Lang, P. A. 118. 285). Die Ausbeute beträgt 10 bis 15% des angewandten  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Man kann auch den Glührückstand in viel  $\text{H}_2\text{O}$  lösen und  $\text{NO}_2$  in die Lsg. einleiten, bis dieselbe nur noch schwach alkalisch reagiert. Ueberschüssiges  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird durch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  durch Auskrystallisiren entfernt. Das Filtr. wird mit dem doppelten Vol. 90%igem Alk. versetzt, falls ein Niederschlag entsteht, zum Sieden erh. und konz. (Hampe). — 3. Aus  $\text{Ag}(\text{NO}_2)$  und  $\text{BaCl}_2$  (Rammelsberg, P. A. 118. 287). — 4. Während gewöhnliches Pb  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  zwar lebhaft zersetzt, aber nur wenig Nitrit liefert, ergibt die Einwirkung von feinvertheiltem Pb (Bleischwamm) bessere Resultate. Man kocht eine Lsg. von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  mit schwammigem Pb bis zum Verschwinden des letzteren, fällt das Pb im Filtr. mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  und dampft ein. Durch Umkrystallisiren aus 80%igem Alk. wird das Salz gereinigt (Zorn, Untersalpetrige Säure, Heidelberg 1879).

Kryst. in hexagonalen Pyramiden mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Lang). An der Luft verwittert es nicht (Mitscherlich), die Lsg. oxydirt sich an der Luft nicht (Lang, Rammelsberg, Chem. Abhandl. 109). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., die Lsg. ist nach Hampe neutral, nach Lang alkalisch. Löst sich in 64 Thln. Alk. von 94° (Lang, Hampe), bei 15° in 54 Thln. (Rammelsberg).

**Baryumkaliumnitrit**  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  kryst. aus den Lsgn. von  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  und  $\text{KNO}_2$  in feinen, strahlig gruppirten Nadeln. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei 100°. Das Salz ist in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, in Alk. nicht lösl. (Rammelsberg, Chem. Abhandl. 113).

### Baryumnitrat.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; MG. 260,64; 100 Thle. enthalten 52,51 Ba, 5,49 N, 42,00 O.

Vorkommen. In der Natur als Barytsalpeter.

Bildung und Darstellung. 1. Zu einem siedenden Gemisch von  $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$  mit der vier- bis fünffachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  setzt man bis zum Verschwinden des Aufbrausens verd.  $\text{HNO}_3$ . Die noch vorhandene schwach saure Reaktion wird durch weiteren Zusatz von  $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$  beseitigt. Aus der heiss filtr. und abgekühlten Lsg. kryst.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Nächste dieser Methode ist die Zersetzung von  $\text{BaS}$  mit verd.

$\text{HNO}_3$  empfehlenswerth, obgleich dem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  etwas  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HNO}_3$  entstanden, beigemischt ist. — 2. Eine heisse Lsg. von 4 Thln.  $\text{BaCl}_2$  in 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit einer gleichfalls heissen Lsg. von 3 Thln.  $\text{NaNO}_3$  in 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und unter Umrühren abgekühlt (Duflos). Besser soll sein, wenn man gleiche Aequivalente  $\text{BaCl}_2$  in der doppelten Menge  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaNO}_3$  in der gleichen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  anwendet (Kuhlmann, A. ch. [3] 54. 396). Die Umsetzung von  $\text{BaS}$  und  $\text{NaNO}_3$  empfiehlt Mohr (A. 25. 290). — 3. Aus der wässerigen Lsg. von  $\text{BaCl}_2$  fällt  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  auf Zusatz von  $\text{HNO}_3$  (Mitscherlich).

Eigenschaften. Durchsichtige oder weisse, wasserfreie Würfel-octaëder (Berzelius, Richter). Zwischen 0 und 12° erhielt Hirzel (Z. Pharm. 1854. 49) einmal farblose Würfel mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . SG. 3,161 bei 3,9° (Joule und Playfair), 3,23 (Schröder), 3,185 (Karsten), 3,2 (Filhol), 3,404 (Buignet), 3,23 bis 3,24 bei  $\text{H}_2\text{O}$  von 17,5° (Kremers). Hygroskopisch. 100 Thle.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  absorbiren bei 14 bis 20° in 7 Tagen 6 Thle., in 29 Tagen 46 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Mulder, Scheikund. Verhand. 1864. 272). Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abkühlung. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von 0° lösen 5 Thle. (Gay-Lussac, A. ch. 11. 313), nach Mulder 5,2 Thle.

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen (Mulder, Scheikund. Verhand. 1864. 46) bei

10°	7,0	40°	14,2	70°	23,6	90°	30,6
20	9,2	50	17,1	80	27,0	100	32,2
30	11,6	60	20,3				

Die ges. Lsg. mit 36,18 Thln.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  siedet bei 101,1° (Griffith), mit 35,2 Thln. auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 101,65° (Gay-Lussac), mit 34,8 Thln. auf 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 101,9° (Mulder), bei 102,5° (Kremers).

SG. und Gehalt der Lsg. bei 19,5°

1% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,009	6% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,050
2	1,017	7	1,060
3	1,017	8	1,069
4	1,034	9	1,078
5	1,042	10	1,087

(Gerlach, Fr. 8. 286). SG. bei 20° ges. Lsg. mit 8,57% 1,0679 (Karsten), der bei 15° ges. Lsg. 1,064 (Michel und Kraft).

Der Gefrierpunkt ist für je 1% bei Lsgn. bis zu 2,25 g um 0,178°, zwischen 2,25 bis 4,5 g um 0,156° erniedrigt (de Coppet, A. ch. [4] 24. 547). Unlös. in absolutem Alk., mit steigender T. in verd. Alk. lösl. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 145). Unlös. in konz.  $\text{HNO}_3$ , in verd. schwerer lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$ , weshalb die wässerige Lsg. durch  $\text{HNO}_3$  gefällt wird (Mitscherlich, P. A. 18. 159). In verd.  $\text{HCl}$  schwerer lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$ , reichlicher als in Essigsäure, ebenfalls schwer lösl. in  $\text{NH}_3$ . Ammoniumnitrat und -acetat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beeinträchtigt die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht (Pearson, W. J. [2] 5. 662).  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  bewirken keine Abscheidung (Karsten). Zähigkeit der 2,98%igen Lsg. bei 24° ebenso gross wie  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 15° geringer, der 5,224%igen Lsg. bei 15° grösser (Wagner, Ann. Phys. [3] 18. 259).



Kann nur geschmolzen werden, wenn es in kleinen Kryst. über  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$ , bezüglich ein Gemenge derselben gebracht wird. Gleiche Gewichtstheile  $\text{Ba(NO}_3)_2$  und  $\text{NaNO}_3$  fangen bei  $322^\circ$  zu kryst. an, werden bei  $288^\circ$  fest (Maumené, C. r. 97. 45, 1215). Schmilzt dagegen nach Le Chatelier (Bl. [2] 47. 300) bei  $592^\circ$ . Zersetzt sich beim Glühen unter Entwicklung von O, N,  $\text{N}_2\text{O}_3$  (Rivière, Mulhous. Soc. Bull. 36. 438) unter Zurücklassung von  $\text{Ba}_3\text{O}_4$ , nicht BaO (Rammelsberg, Chem. Abh. 73). Glühen im H-Strom ergibt  $\text{Ba(OH)}_2$  (Kuhlmann, A. ch. [3] 20. 234). Glühen im CO-Strom liefert BaO und  $\text{BaCO}_3$  (Stammer, P. A. 82. 135). Pb gibt nur geringe Mengen Nitrit (Lang, P. 118. 285). Zersetzt sich mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{KNO}_3$  (Karsten, Phil. d. Ch. 1843. 60). Oxydirt As in wässriger Lsg. zu  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Slater, Ch. G. 1853. 329).

Anwendung. In der Feuerwerkerei zur Darstellung von Grünfeuern. Als Ersatz des  $\text{KNO}_3$  zu Sprengpulvern (Saxifragia von Esselens und Wynants). Zur Darstellung von reinem BaO.

## Baryum und Phosphor.

**Phosphorbaryum.** Obgleich eine Verbindung von P und Ba in reinem Zustande nicht dargestellt werden konnte, haben die bisherigen Versuche doch die Existenz eines Phosphorbaryums bewiesen. Wenn man P-Dampf über zur Rothglut erh. BaO leitet, entsteht eine braune, metallglänzende Masse, die ein Gemenge von  $\text{BaP}_2$  mit Baryumphosphat  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  darstellt. 100 Thle. BaO absorbiren 35,06 Thle. P, d. h. 7 Mol. BaO nehmen 12 Thle. P auf. Es entstehen 5 Mol.  $\text{BaP}_2$  und 1 Mol.  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Dumas, A. ch. 32. 364). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  entwickelt die Masse  $\text{PH}_3$  und  $\text{Ba(PH}_2\text{O}_2)_2$  (Dulong). Cl ist bei gewöhnlicher T. wirkungslos, bei höherer T. entstehen unter Feuererscheinung Chlorphosphor,  $\text{BaCl}_2$  und phosphorsaures Baryum (Dumas).

**Baryumhypophosphit**  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_4$  entsteht 1. aus Phosphorbaryum und  $\text{H}_2\text{O}$  (Dulong, A. ch. 2. 141). — 2. Man kocht Barytwasser mit P bis zum Verschwinden der  $\text{PH}_3$ -Entwicklung. Das Filtr. wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  von überschüssigem  $\text{Ba(OH)}_2$  befreit und eingedampft (H. Rose, P. 9. 370)  $3\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{P} + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ba(H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{PH}_3$ . Statt zu erhitzen kann man auch das Gemisch einige Zeit in der Wärme stehen lassen. Oder man erw. BaS mit  $\text{H}_2\text{O}$  und P. Das hierbei neben  $\text{PH}_3$ , H,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_4$  gebildete  $\text{Ba(SH)}_2$  wird durch Behandlung mit  $\text{PbCO}_3$  entfernt (Wurtz, A. 43. 323). — 3. Durch Einleiten von  $\text{PH}_3$  in Barytwasser entsteht  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (A. Winkler, P. A. 111. 343).

**Eigenschaften.** Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Perlmutterglänzende Säulen (Rose), weisse Nadeln (Wurtz), zwei- und eingliedrige prismatische Kryst. (Rammelsberg, A. B. 1872. 409; Chem. Abhandl. 150). Das von H. Rose erhaltene Hydrat mit  $1,5\text{H}_2\text{O}$  dürfte nach Rammelsberg das gewöhnliche sein. Aus Lsgn. in unterphosphoriger Säure kryst. es wasserfrei in quadratischen Tafeln (Wurtz). Die

wasserhaltigen Kryst. verwittern an der Luft und verlieren zwischen 100 bis 150° ihr  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg), bei 100° nach Wurtz. Bei Luftausschluss erh., färbt sich das wasserfreie Salz röthlich, entwickelt selbstentzündliches Gas, etwas P und lässt nach schwachem Glühen 87,0 bis 87,4% Rückstand, von dem 1,5 bis 2% des  $\text{H}_4\text{BaP}_2\text{O}_4$  P sind. Während Rose diesen Rückstand für  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_7$  hielt, ist er nach Rammelsberg nach dem Barytgehalt, seiner Menge und dem Verhältniss von Ba:P ein Gemenge von  $6\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ . Die Zersetzung des  $\text{H}_4\text{BaP}_2\text{O}_4$  würde der Gleichung entsprechen:  $13\text{H}_4\text{BaP}_2\text{O}_4 = \text{Ba}_{13}\text{P}_{14}\text{O}_{48} + 12\text{H}_3\text{P} + 4\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Durch  $\text{HNO}_3$  wird es quantitativ in Metaphosphat verwandelt. Mit KOH entstehen H und Phosphite (Wurtz)  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} = \text{BaHPO}_3 + \text{K}_2\text{PHO}_3 + 2\text{H}_2$ . In 3,5 Thln. kaltem, 3 Thln. kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., unlösl. in Alk. und durch denselben aus der wässrigen Lsg. fällbar.

**Baryumphosphit**, Normales, gesättigtes Baryumphosphit  $\text{BaHPO}_3$ . Geschichtliches. Nach Davy's Entdeckung des  $\text{PCL}_3$  (1812) hatte Dulong 1816 die phosphorige Säure und einige ihrer Salze kryst. dargestellt. Berzelius untersuchte 1818 das Baryumphosphit und fand, dass der O-Gehalt von Basis und Säure zu einander im Verhältniss von 2:3 steht, dass aber  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden ist, welches nicht ohne Zersetzung fortgeht. H. Rose beobachtete dann 1828, dass das Barytsalz 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, während das Pb- und Mn-Salz nur 1 Mol. besitzt. Wurtz dagegen behauptete (1842), dass auch das Ba-Salz nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Nachdem noch Rammelsberg (1864) die Zusammensetzung des Ba-Salzes zu  $\text{H}_4\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_7$  angegeben hatte, führte Kraut 1875 in Gemeinschaft mit Prinzhorn und Precht den Nachweis, dass das früher untersuchte Ba-Salz Phosphat enthält, weshalb die bisherigen Analysen zu einer falschen Formel führten. Die Zusammensetzung des Salzes ist also  $\text{HBaPO}_3$ , was auch durch Rammelsberg bestätigt wurde.

**Bildung und Darstellung.** 1. Aus  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  und  $\text{BaCl}_2$ . Die Abscheidung des Salzes erfolgt erst nach einiger Zeit (Berzelius, A. ch. 2. 231). — 2. Bereits geringe  $\text{NH}_3$ -Mengen fallen aus der wässrigen Lsg. des halbges. Salzes das normale (Rammelsberg, P. 121. 263, 359). — 3. Aus phosphoriger Säure,  $\text{NH}_3$  und  $\text{BaCl}_2$  durch fraktionirte Fällung (Kraut, A. 177. 274).

Wasserfrei, verliert bei 200 bis 230° nur hygroskopisches  $\text{H}_2\text{O}$  im Betrage von 0,9 bis 1,9% (Rammelsberg, Chem. Abhandl. 133). Beim Glühen unter Luftabschluss entwickelt sich H und P. Es bleibt ein weisser pyrophorischer Rückstand aus Pyrophosphat und Phosphorbaryum. Die Zersetzung entspricht den Gleichungen:  $\text{HBaPO}_3 = \text{H} + \text{BaPO}_3$  und  $7\text{BaPO}_3 = 3\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_7 + \text{BaP}$  (Rammelsberg). In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlösl., leichter in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem (Wackenroder). Zerfällt beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in ein basisches, schwerlösl. und ein saures, lösl. Salz (Dulong). Bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entsteht nach dem Erhitzen Pyrophosphat, Metaphosphat und BaO (aus Nitrat gebildet) (Rammelsberg).

**Monobaryumphosphit**, Halbgesättigtes Baryumphosphit  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ . Darstellung. 1. Man behandelt  $\text{BaHPO}_3$  mit so viel  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , dass eine Lsg. nicht erfolgt, und verdunstet das Filtr. im Vakuum



über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (H. Rose, P. 9. 215). — 2. Eine Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wird mit so viel  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  versetzt, dass ein bleibender Niederschlag entsteht (Wurtz, A. 58. 66). — 3. Man behandelt  $\text{BaHPO}_3$  mit so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dass eine vollständige Zersetzung nicht eintritt (Wurtz). — 4. aus sauren Phosphiten durch Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. 132. 496).

Körnige oder warzenförmige Kryst. mit 0,5, 1 und 2  $\text{H}_2\text{O}$  (eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung ist nur in dem 2 Mol. erhaltenden Salze nach 4. ausgeführt worden). Beim Erhitzen entweicht  $\text{H}$ ,  $\text{PH}_3$ , es bleibt ein Gemenge von Meta- und Pyrophosphat zurück.

**Saure Baryumphosphite.**  $2(\text{BaHPO}_3) \cdot \text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{BaHPO}_3$  in der äquivalenten Menge  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

$2(\text{BaHPO}_3) \cdot 3(\text{H}_3\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg) entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer Lsg. von  $\text{BaHPO}_3$  in  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

**Baryumhypophosphat**  $\text{BaPO}_3$  entsteht durch Füllen von neutralem unterphosphorsaurem Natrium mit  $\text{BaCl}_2$ . Pulveriger Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, aber nicht unlösl., ebenso in Essigsäure, leichter in  $\text{HCl}$  und Unterphosphorsäure. Wasserfrei, geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in Baryumpyrophosphat über. Die wässrige Lsg. wird durch den  $\text{O}$  der Luft nicht oxydirt (Salzer, A. 194. 34).

**Monobaryumhypophosphat**  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$  entsteht 1. durch Lösen von neutralem Baryumsubphosphat in Unterphosphorsäure (Salzer, A. 194. 34). — 2. 4 Thle. Natriumsubphosphat werden in 180 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und heiss mit der heissen Lsg. von 5 Thln.  $\text{BaCl}_2$  in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt. Man filtr. sofort und kühlt ab (Salzer l. c.). Zur Reindarstellung löst man 16 g Dinatriumsubphosphat in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  und setzt 6 ccm  $\text{HCl}$  von 1,124 SG., und eine Lsg. von 12 g  $\text{BaCl}_2$  (mehr als theoretische Menge) in 120 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu. Nach 1 bis 2 Tagen ist das Ausrystallisiren beendigt. Der Niederschlag wird abfiltr., mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Entfernung alles  $\text{Cl}$  ausgewaschen und bei gewöhnlicher T. getrocknet. Man gewinnt 90% der theoretischen Ausbeute (Salzer, A. 211. 92). — 3. Das Oxydationsprodukt von  $\text{P}$  an der Luft wird mit dem vierten Theil der zur Neutralisation erforderlichen Menge von  $\text{BaCO}_3$  behandelt. Beim Erkalten kryst. das Salz aus (Joly, C. r. 101. 1148). Zunächst bildet sich ein gallertartiger Niederschlag (Joly).

Klare, monosymmetrische Kryst. mit 2 Mol. Krystallwasser, werden beim Erhitzen trübe. In 1000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit saurer Reaktion lösl. Beim Kochen der Lsg. tritt Abscheidung von neutralem oder basischem Salz ein. Bei  $100^\circ$  entweicht kein  $\text{H}_2\text{O}$ , dasselbe geht erst bei  $140^\circ$  fort. Beim Erhitzen auf höhere T. entsteht metaphosphorsaures Baryum (Salzer, A. 194. 34). Daneben bildet sich  $\text{H}$  (Joly). Das Salz ist aus sehr verd.  $\text{HNO}_3$  umzukryst. (Joly). Neutralisationswärme 56400 cal. (Joly, C. r. 103. 1197).  $\text{PO}_3\text{NaH}$  (1 Mol. = 12 L.) +  $\frac{\text{BaCl}_2}{2}$  (0,5 Mol. = 2 L.) bei  $10,5^\circ$ , gallertartiger Niederschlag (2 Min.) 0 cal., Umwandlung des Niederschlags und Krystallisation + 2,38 cal.  $\text{H}_2\text{PO}_3$  gel. +  $\frac{\text{Ba}(\text{OH})_2}{2}$  gel. =  $\text{PO}_3 \frac{\text{Ba}}{2} \text{H} + \text{H}_2\text{O} + 17,6$  cal. (Joly, C. r. 103. 1129).

**Baryumorthophosphate. Monobaryumphosphat, Eindrittelgesättigtes Baryumphosphat, Zweifachsaures Baryumphosphat**  $\text{BaH}_4(\text{PO}_4)_2 = \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  entsteht aus  $\text{BaHPO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Aus der Lsg. von  $\text{BaHPO}_4$  in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kryst. das Salz beim Abdampfen aus (Erlenmeyer, N. J. P. 7. 225).

Wasserfreie, weisse, trikline Kryst., die luftbeständig sind und sauer reagiren. In der Glühhitze spaltet sich aus dem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab, es entsteht eine schwammige Masse. Löst sich in wässerigen Säuren und zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu Phosphorsäure und Diphosphat (Berzelius, A. ch. 2. 153). SG. bei  $4^\circ$  2,911 bis 2,839 (Schröder).

P Gewicht des in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  von  $50^\circ$  aufgelösten, p des unverändert in Lsg. befindlichen Monobaryumphosphats,  $\frac{p}{P}$  Koeffizient, welcher das Verhältniss des ohne Zersetzung gelösten Salzes ausdrückt,  $R = \frac{s}{c}$  Verhältniss der Gesamtposphorsäure s zur gebundenen Phosphorsäure c.

P	Menge des Baryts	Menge der Phosphorsäure			p	$\frac{p}{P}$	R
		s	c	frei			
0,96	0,395	0,39	0,37	0,02	0,85	0,89	1,06
2,83	1,05	1,10	0,97	0,13	2,27	0,80	1,12
5,53	1,40	1,84	1,30	0,54	3,03	0,55	1,41
10,28	2,33	3,28	2,16	1,12	5,02	0,49	1,52
20,22	3,86	6,13	3,58	2,55	8,34	0,41	1,71
30,30	5,12	8,88	4,75	4,13	11,07	0,37	1,82
45,60	7,26	13,15	6,74	6,41	15,70	0,35	1,95
72,40	11,20	20,73	10,37	10,36	24,15	0,33	1,99

Wächst die Menge des Monobaryumphosphates von 1 bis 72, so beträgt das Verhältniss von Gesamt- und gebundener Phosphorsäure 1 : 2, in der konz. Lsg. mittelst eines Ueberschusses von Monobaryumphosphat ist Phosphorsäure und Baryt im Verhältniss 2 : 1:  $3\text{H}_4\text{BaP}_2\text{O}_8 = 2\text{BaHPO}_4 + \text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{PO}_4\text{H}_3$ . Ein Drittel Phosphat zerlegt die anderen beiden Drittel. Zwei Phasen: In der ersten wächst mit der Menge des Monobaryumphosphates die unzersetzt gelöste Menge des Salzes in geometrischer Proportion. Nach Zersetzung der Hälfte des ursprünglichen Salzes ändert sich die Erscheinung. In der Flüss. scheinen übersaure Salze  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$  oder  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{PO}_4\text{H}_3$  vorhanden zu sein, die an der Grenze allein enthalten sind (Joly, C. r. 98. 1274).

**Dibaryumphosphat, Zweidrittelgesättigtes Baryumphosphat, Einfachsaures Baryumphosphat, Sekundäres Baryumphosphat**  $\text{BaHPO}_4$  entsteht 1. aus  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Fällt man  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und lässt den Niederschlag längere Zeit mit der Flüss. in Lsg., so entsteht  $\text{BaHPO}_4$  aus dem zuerst gebildeten  $\text{BaH}_4(\text{PO}_4)_2$  (Berzelius, A. 11. 114; Ludwig, A. P. [2] 56. 265). Zunächst entsteht eine gallertartige Fällung (Joly, C. r. 103. 1129). — 2. Man kocht  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Erlenmeyer, N. J. P. 7. 225). — 3. Aus



$\text{BaH}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Monobaryumphosphat scheidet mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{BaHPO}_4$  aus (Joly, C. r. 98. 1274).

**Eigenschaften.** Weisses Pulver (Berzelius), aus saurer Lsg. erhalten, krystallin. (Skey, Ch. N. 22. 61). In 10000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (A. ch. [3] 51. 346), in 20570 Thln. von  $20^\circ$  lösl. (Bischof, Schw. 67. 39). Löslich in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bernsteinsaurem Ammoniak (Rose, Brett, Wittstein), daraus durch  $\text{NH}_3$  vollständig fällbar. Löslich in  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  (Ludwig). In  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  nicht völlig löslich. (Setschenow, Ch. C. 1875. 97). Löslich in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ; schwieriger in Essigsäure (Bischof). Unlöslich in  $\text{HNO}_3$ ; SG. 1,275; löslich in mit zehnfachem Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  verd. (Bischof); schmelzbar (Berzelius).  $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$  (1 Mol. = 6 L.) +  $\text{BaCl}_2$  (1 Mol. = 4 L.) bei  $10,4^\circ$ , gallertartiger Niederschlag (2 Min.) 0 cal., Krystallisation (6 Min.) +1,21 cal.,  $\text{PO}_4\text{H}_3$  +  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gelöst =  $\text{PO}_4\text{BaH}$  (gallert.) + 26,6 cal., kryst. 27,8 cal. (Joly). Neutralisationswärme 27300 (Joly, C. r. 103. 1197). Zersetzlich mit  $\text{NH}_3$  unter Zurücklassung von  $\text{Ba}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$  (Berzelius). Absorbirt in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt  $\text{SO}_2$  und liefert  $\text{BaSO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Beim Kochen entweicht  $\text{SO}_2$ , nach Gerland (J. pr. [2] 4. 125) entsteht ein Niederschlag von  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Durch Alkalikarbonat zersetzlich beim Kochen. Vierstündiges Kochen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zerlegt 46,82, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  25,44 Thle.

**Tribaryumphosphat**, Gesättigtes, tertiäres, normales, neutrales Baryumphosphat  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3$  entsteht 1. durch Fällung von  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Graham, P. 32. 49). — 2. Man setzt zu einem Gemisch von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NH}_3$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und wäscht den Niederschlag vor Luft geschützt aus:  $3\text{BaCl}_2 + 2\text{HNa}_2\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3 + 4\text{NaCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Rammelsberg, P. A. 64. 251, 405; 68, 383; Chem. Abhandl. 121). — 3. Man giesst Natriumphosphatlg. in einen grossen Ueberschuss von Barytwasser (Villiers, C. r. 104. 1103).

Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg). Bildungswärme  $0,5\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  körnig + 39000 cal. (Joly, C. r. 104. 1702). Löst sich in  $\text{HCl}$  unter Abscheidung von  $\text{BaCl}_2$  und Bildung von  $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$  oder bei  $\text{HCl}$ -Ueberschuss von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Beim Verdampfen der Lsg. entsteht ein Doppelsalz von  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{BaCl}_2$  (Erlenmeyer, N. J. P. 7. 225). In wenig  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt entsteht beim Behandeln mit  $\text{SO}_2$   $\text{BaSO}_3$  und Monobaryumphosphat (Rotondi, B. 1882. 1441). Neutralisationswärme 68400 und 100800 cal. (Berthelot, C. r. 103. 911).

**Baryumkaliumphosphat**  $\text{KBaPO}_4$  entsteht durch Erhitzen von Kaliumsilikat mit Barytwasser und Zusatz einer Mischung von Kaliumphosphat und -silikat. Würfelförmige Kryst. mit  $10\text{H}_2\text{O}$  (de Schulten, C. r. 96. 706).

**Baryumnatriumphosphat**  $\text{BaNaPO}_4$  entsteht 1. durch Fällung von  $\text{BaCl}_2$  mit Natriumphosphat und Hinzufügen von Barytwasser zu der sauren Lsg. bis zur dauernden Neutralität (Villiers, C. r. 104. 1103), oder 2. durch Einwirkung von Barytwasser auf Natriumphosphat (Villiers l. c.). Nach 1. abgerundete Körner, nach 2. völlig amorph (Villiers l. c.). Kryst. mit  $18\text{H}_2\text{O}$ . Reguläre Tetraëder. Bildungs-

wärme: +50800 cal. (Joly, C. r. 104. 1702). Wird von kaltem  $H_2O$  nicht angegriffen, von heissem  $H_2O$  zersetzt (Villiers l. c.).

**Baryumphosphat und Chlorbaryum**  $3Ba_3(PO_4)_2 + BaCl_2$  kommt als Barytapatit in der Natur vor. Zur Darstellung schmilzt man  $Ba_3(PO_4)_2$  mit überschüssigem  $BaCl_2$  zusammen. Glänzende, hexagonale Prismen (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 451).

**Baryumpyrophosphat**  $Ba_2P_2O_7$  entsteht durch Fällung von  $BaCl_2$  mit  $Na_4P_2O_7$  oder von  $H_4P_2O_7$  mit Barytwasser (Hess, P. 18. 71; Schwarzenberg, A. 65. 143). Amorphes, weisses Pulver. Enthält 1 Mol.  $H_2O$ , das bei  $100^\circ$  nicht entweicht (Schwarzenberg). Wlsl. in  $H_2O$ , lösl. in  $H_4P_2O_7$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ , nicht in Essigsäure,  $Na_4P_2O_7$ ,  $NH_4Cl$ . Aus der salzsauren Lsg. beim Neutralisiren nicht wieder fällbar (Birnbäum, Z. [2] 7. 139). Löst man  $Ba_2P_2O_7$  in so wenig  $HNO_3$ , dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt, so kryst.  $Ba(NO_3)_2$  so vollständig aus, dass die Flüss., nachdem sie im Wasserbade möglichst konz. worden, sehr nahe die Zusammensetzung  $2H_3PO_4 + H_2O$  hat. Von Pyrophosphorsäure enthält sie nichts mehr, von Baryt kaum eine Spur. Wird eine Lsg. von  $Ba_2P_2O_7$  in  $HNO_3$  zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum schwachen Glühen erh., so ist er eine lockere, weisse, salpetersäurefreie Masse. Digerirt man ihn mit verd.  $HCl$ , so bleibt ein Theil ungelöst. Dieser Theil schmilzt in der Glühhitze zu einem klaren Glase und besteht aus metaphosphorsaurem Baryum. Ein Theil des  $Ba_2P_2O_7$  wird in saures Pyrophosphat  $H_2BaP_2O_7$  verwandelt;  $Ba_2P_2O_7 + 2HNO_3 = H_2BaP_2O_7 + BaN_2O_6$  und dieses sodann in Metaphosphat übergeführt:  $H_2BaP_2O_7 = BaP_2O_6 + H_2O$ . Von 100 Thln.  $Ba_2P_2O_7$  wurden 20,3 Thle.  $BaP_2O_6$  erhalten. In der Lsg. waren 9,58 Thle. P enthalten, verbunden mit 2,34 Thln. Ba zu  $Ba_2P_2O_7$ , so dass 9,41 Thle. Ba als BaO vorhanden waren. Es war also vorhanden:  $2Ba_2P_2O_7 = BaP_2O_6 + BaO$  (Rammelsberg, Chem. Abh. 455). Die Lsg. in  $SO_3$  und  $H_2O$  oxydirt sich an der Lsg. zu Sulfat. Im H-Strom bei Weissglut entweicht  $PH_3$ , es bleibt  $Ba_3(P_2O_6)_2$  (Struve, J. pr. 79. 348). Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht vollständig in  $H_3PO_4$  überzuführen (H. Rose, P. 76. 20).

**Baryumtetraphosphat**  $Ba_3(P_4O_{13})$  entsteht aus  $BaCl_2$  und  $Na_6P_4O_{13}$  entweder durch Zusammenschmelzen oder durch Fällung der wässrigen Lsgn. (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 331). Unschmelzbares Krystallpulver.

**Monobaryummetaphosphat**, Normales Baryummetaphosphat  $Ba(PO_3)_2$  entsteht durch Erhitzen von  $BaCO_3$  mit überschüssiger  $H_3PO_4$  auf  $316^\circ$ . Weisses Pulver, in  $H_2O$  und verd. Säuren unlösl. Wird durch konz.  $H_2SO_4$  zersetzt (Maddrell, A. 61. 61). Wird durch Alkalikarbonate nicht zerlegt. Es ist zweifelhaft, ob sich das Salz von der Metaphosphorsäure oder einer ihrer Kondensationen ableitet (Fleitmann, P. A. 78. 352).

**Dibaryummetaphosphat**  $Ba_2(P_2O_6)_2$  entsteht durch Fällung von Ammoniumdimetaphosphat mit überschüssigem  $BaCl_2$  (Fleitmann, P. 78. 254) oder durch Stehenlassen der Lsgn. von Natriumdimeta-



phosphat und  $\text{BaCl}_2$ . Krystallin. Pulver oder spiessartige Kryst. mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $150^\circ$  entweicht nur ein Theil des  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Glühen entsteht eine mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht zersetzbare Modifikation des Salzes. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöst., durch  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  nicht zersetzbar. Liefert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  das Natriumsalz.

**Tribaryummetaphosphat**  $\text{Ba}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$  entsteht durch Versetzen einer Lsg. von 1 Thl. Natriumtrimetaphosphat in 10 bis 15 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit 2 bis 3 Thln.  $\text{BaCl}_2$  in fast ges. Lsg. Das Filtr. wird zum Krystallisiren gebracht (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 313). Rhombische Prismen mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Lindbom, Lunds Univers. Arsskrift 1873. 10). Reagirt neutral. Bei  $100^\circ$  entweichen 2 Mol., nach Lindbom 3 Mol., der Rest bei  $180^\circ$ . Unschmelzbar, geglüht in Säuren unlöst. In  $\text{HCl}$  lösl.

**Baryumhexametaphosphat**  $\text{Ba}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$  entsteht 1. aus  $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{BaCl}_2$ . Im ersten Falle tritt sofort ein Niederschlag ein, im zweiten Fall erst später (H. Rose, P. A. 76. 3); — 2. aus  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  und  $\text{BaCl}_2$ . Es entsteht entweder ein voluminöser Niederschlag oder bei Ueberschuss von  $\text{BaCl}_2$  ein gallertartiger Niederschlag (Graham, P. A. 32. 68). In überschüssigem  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  lösl. und hieraus nicht durch  $\text{NH}_3$  fällbar (Rose), unlöst. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Wackenroder), in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zersetzung zu  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  lösl.

## Baryum und Arsen.

**Baryumarsenit**  $\text{BaHAsO}_3$  wird durch Fällung von Ba-Salzen mit arsenigsaurem Natrium erhalten. Weisses Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöst.

**Baryumarseniat.** Das saure Salz  $\text{BaH}_2\text{AsO}_4$  entsteht aus  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NaHAsO}_4$  (Salkowski, J. pr. 104. 139) und kann durch Lösen des amorphen Niederschlages in Essigsäure und Verdunstung der Lsg. in Kryst. erhalten werden (Schaefer, Z. ges. Naturw. 23. 347; J. 1864. 237). Nach Salkowski (l. c.), Schiefer (l. c.), Kotschoubey und Setterberg (J. pr. 40. 247) kryst. es mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , während Berzelius und Mitscherlich  $3\text{H}_2\text{O}$  angeben. Bei  $120^\circ$  entweichen  $2\text{H}_2\text{O}$ .

Das neutrale Salz  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  entsteht nach Langier und Field (Ch. C. 1858. 737) quantitativ aus Arsensäure und überschüssigem Barytwasser oder  $\text{BaCl}_2$  und neutralem Natriumarseniat bezw. Ammoniumarseniat. Lösl. in 2000 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , in 33000  $\text{NH}_3$ -Flüss., etwas lösl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , lösl. in Essigsäure.

$\text{BaH}_4(\text{AsO}_4)_2$  entsteht aus  $\text{BaH}_2\text{AsO}_4$  und Arsensäure oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und Arsensäure im Ueberschuss.

Ein bedeutender Ueberschuss von Arsensäure gibt  $\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Mit  $\text{NH}_3$  gibt  $\text{BaH}_2\text{AsO}_4$  die Verbindungen  $5\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$  und  $2(3\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5) + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ba}_3(\text{As}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Baryumarseniate werden durch  $\text{HNO}_3$  derartig zersetzt, dass neben dem Nitrat freie Arsensäure entsteht (Duvillier, C. r. 81. 1251; A. ch. [5] 8. 250). Mit  $\text{NH}_3$  werden die Doppelsalze:

$2\text{BaNH}_4\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , aus neutralem arsensaurem Baryum und  $\text{NH}_3$  (Baumann), sowie

$\text{Ba}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2$  aus  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , Arsensäure und  $\text{NH}_3$  erhalten.

**Baryumsulfarsenite.**  $\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht (Nilson, J. pr. [2] 14. 44) durch Lösen von  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  und Verdunsten der gelben Lsg. als dunkelrothbraune, glänzende Masse, welche ein gelbes, in  $\text{H}_2\text{O}$  unvollständig lösl. Pulver gibt. Liefert mit  $\text{HCl}$  mehrere Stunden erh. die Verbindung

$\text{BaS} \cdot 6\text{As}_2\text{S}_3$ .

Ein Baryumsulfarsenit, das sich nur durch Krystallwassergehalt von der beschriebenen Verbindung unterscheidet, wird durch Verdunsten einer mit Arsentrisulfid gerade ges. Lsg. von  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  im Vakuum als dunkelgrüne, amorphe Masse erhalten, die jedoch nicht analysirt wurde.

$2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  besteht in zwei Modifikationen. a) Die graugrüne Verbindung wird durch Verdunsten einer mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  ges. Lsg. von  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , welcher die gleiche Menge  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , wie sie enthielt, zugesetzt war, gewonnen. Schwerlösl. Entsteht auch aus einer mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  ges. Lsg. von  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , der man das doppelte Vol.  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  zugesetzt hat, beim Verdunsten im Vakuum. b) Die indigoblaue Verbindung wird bei längerer Berührung des graugrünen Körpers mit der Mutterlauge erhalten. Die Substanz gleicht dem Indigo vollständig und wird auch beim Reiben fast kupferglänzend. Beim Eintrocknen mit der Mutterlauge wird der Körper weiss oder gelblichweiss und gibt ein krystallisirendes Produkt, wahrscheinlich  $2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus der Mutterlauge des vorigen Körpers in sehr grossen, diamantglänzenden, luftbeständigen, wahrscheinlich monoklinen Prismen mit Pyramidenflächen und Flächenpaaren kombinirt. Das Salz entsteht auch durch Lösen von  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ .

$3\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  wird durch Verdunsten der mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  ges. Lsg. von  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , der man das doppelte Vol.  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  zugesetzt hat, im luftleeren Raum erhalten. Nach Entfernung von  $2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entstehen schwach gelbliche, schwertförmig zugespitzte, oft quer abgestumpfte, platte Prismen, die an der Luft bald braun werden. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlösl., beim Erhitzen mit blutrother Farbe lösl.

$2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ . Die Mutterlauge des vorigen Körpers gibt monokline, quergestreifte, diamantglänzende Prismen mit Hemidoma und basischer Fläche. Gelblich, luftbeständig, schwerlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht in warmem mit rother Farbe.

**Baryumsulfarsenatarsenit**  $3\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  wird durch Sättigung einer konz. Lsg. von  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  gewonnen. Grosse, schwerlösl., schwach gelbliche, glasglänzende, längsgestreifte, prismatische Kryst., aus warmem  $\text{H}_2\text{O}$  umkrystallisirbar, schwerlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ein Baryumsulfarsenit  $5\text{BaS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen der Mutterlauge von  $2\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  nach Entfernung eines geringen rothbraunen Absatzes. Nadelförmige, mikroskopische





P. A. 86. 293). Bei  $550^{\circ}$  tritt die Reaktion unter Erglühen ein, wobei eine Steigerung bis zu  $1200^{\circ}$  erfolgt (Raoult, C. r. 92. 1110). — 2. Barytwasser absorbiert an der Luft  $\text{CO}_2$ . — 3. Zwischen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und ges. Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  findet keine Umsetzung statt, dieselbe erfolgt erst in verd. Lsg. (Karsten, Phil. d. Chem. Berlin 1843. 173).  $\text{KHCO}_3$  erzeugt, in 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, erst nachdem 80% verbraucht sind, eine Fällung mit  $\text{BaCO}_3$ . Beim Stehenlassen der klaren Lsg. bilden sich deutliche Kryst. (Rose). Auf der Einwirkung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beruht wohl auch die von Zoega (Kastn. 2. 17) beobachtete Bildung von Kryst. von  $\text{BaCO}_3$ , wenn man Barytkryst. in ein Gemisch von Kalilauge und Barytwasser gehängt der Einwirkung der Luft überlässt. — 4. Bei der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{BaS}$  bildet sich zuerst neben  $\text{BaCO}_3$   $\text{Ba}(\text{SH})_2$ . Bei weiterer Einwirkung von  $\text{CO}_2$  entweicht aus letzterem  $\text{H}_2\text{S}$  und es entsteht wieder  $\text{BaCO}_3$  (Rivière, Mulhouse Soc. Bull. 36. 438)  $2\text{BaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{Ba}(\text{SH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{SH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$ . Die Reaktion verläuft nur langsam und nicht vollständig. Das so gewonnene  $\text{BaCO}_3$  enthält stets S (Scheurer-Kestner, Mulhous. Bull. 36. 448). — 5. Man glüht ein Gemisch von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Brunner, D. 150. 375). — 6.  $\text{BaSO}_4$  wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beim Schmelzen, je nach den Bedingungen mehr oder weniger vollständig in  $\text{BaCO}_3$  übergeführt. Eine gleiche Umsetzung erfolgt zwischen  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter hohem Druck. Lässt man einen Druck von etwa 6000 Atm. nur einige Augenblicke auf ein inniges Gemenge von 1 Thl.  $\text{BaSO}_4$  und 3  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wirken, so wird 1%  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  verwandelt. Nach drei Pressungen sind 4,78, nach 6 Pressungen 9%  $\text{BaCO}_3$  entstanden. Die chemische Wirkung hört mit dem Druck nicht auf, sondern schreitet noch etwa 14 Tage fort. Erh. man die durch Kompression erhaltenen Cylinder auf  $120^{\circ}$ , so ist der Betrag von  $\text{BaCO}_3$  geringer, als wenn nicht erh. wird. Die Wärme übt daher eine dem Druck entgegengesetzte Wirkung aus (Spring, Bl. [2] 44. 166). — 7. Beim mehrstündigen Schmelzen von 10 Thln.  $\text{BaSO}_4$ , 2 Thln. Kohle und 5 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entsteht  $\text{BaCO}_3$ , das beim Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zurückbleibt (Anthon, Repert. 59. 326). Lieber erh. fein gemahlene  $\text{BaSO}_4$  mit 1 Aeq.  $\text{CaCl}_2$ , 4 Aeq. Kohle und 0,5 Aeq. Fe (Drehspähnen) im Flammofen. Die gebildeten Chloride werden aus der wässrigen Lsg. mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  oder Kalkmilch und gepresster  $\text{CO}_2$  niedergeschlagen (D. 250. 69; D.R.P. Nr. 22364). — 8.  $\text{BaCl}_2$  liefert in wässriger Lsg. beim Erhitzen mit  $\text{MgCO}_3$ , während zugleich  $\text{CO}_2$  eingeleitet wird,  $\text{BaCO}_3$  (Daudenart und Verbert, B. 8. 169). Ebenso kann  $\text{BaCl}_2$  beim Erhitzen mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CO}_2$  unter Druck in  $\text{BaCO}_3$  übergeführt werden (Lieber). — 9. Die Lsg. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , welche man aus dem bei der Reduktion von  $\text{BaSO}_4$  mit Kohle entstandenen  $\text{BaS}$  erhält, wird mit so viel Zucker oder Melasse versetzt, dass auf je 1 Mol.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  1 Mol. Zucker kommt. Durch Aufkochen der Lsg. lässt sich das gebildete Baryumsaccharat niederschlagen. Dasselbe wird in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert und  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Es bilden sich  $\text{BaCO}_3$  und eine reine Zuckerlösung. Die von dem Baryumsaccharatniederschlag getrennte Flüss., welche neben  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , die Nichtzuckerstoffe der Melasse enthält, wird nach dem Eindampfen calciniert, wodurch gleichfalls  $\text{BaCO}_3$  entsteht (Wackenroder, Monit. scient. [4] 1. 954). — 10. Man erh. Harnstoff mit verd. Lsg. von  $\text{BaCl}_2$



auf  $140^{\circ}$  (Bourgeois, Bl. [2] 47. 81):  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Eigenschaften.** Witherit kryst. rhombisch und ist mit Aragonit isomorph. Die Kryst., welche man durch mehrfaches Erhitzen von  $\text{BaCO}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. im Einschlussrohr auf  $150$  bis  $180^{\circ}$  oder durch Erhitzen von  $\text{BaCl}_2$  mit Harnstoff auf  $140^{\circ}$  erhält, stellen lange, dünne, faserige Nadeln, bisweilen in sternförmiger Gruppierung dar (Bourgeois, Bl. [2] 47. 81). SG. 4,301 (Mohr), 4,302 (Karsten), 4,33, 4,30 H (Kopp), 4,565 (Filhol). Gefällt ein weisses Pulver, SG. 4,22 bis 4,37 H (Schröder). Schmilzt nach Pfaff im Knallgasgebläse bei  $795^{\circ}$  (Le Chatelier, Bl. [2] 47. 300). Löst sich in 400000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Bineau, A. ch. [3] 51. 290), in 14137 Thln. von  $16$  bis  $20^{\circ}$ , in 15421 Thln. von  $100^{\circ}$  (Fresenius, A. 59. 117), in 12027 Thln. (Kremers, P. A. 85. 247). Gleiche Löslichkeit in  $\text{NaCl}$ -Lsg. Lösl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bernsteinsaurem Ammoniak in der Kälte (Vogel, J. pr. 7. 453; Brett, Phil. Mag. J. 10. 96; Wittstein, Repert. 57. 18; Wackenroder, A. 41. 315). 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lösen beim Kochen 1 Mol.  $\text{BaCO}_3$  (Smith, Phil. Mag. J. 9. 450; Demarçay, A. 11. 251). Lösl. in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (Wackenroder, A. 24. 30), in konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , nicht in  $\text{ZnCl}_2$  (Karsten, Phil. d. Chem. Berlin 1843. 190). 100 Thle.  $\text{CO}_2$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 0,079  $\text{BaCO}_3$  (Bineau), 0,17 (Lassaigne), bei 4 bis 6 Atm. 0,725 g (R. Wagner, Fr. 6. 167). 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  löst bei  $16^{\circ}$  und

0,000504	Atm. Druck der $\text{CO}_2$	118,6	mg $\text{BaCO}_3$
0,000808	"	144,6	"
0,00332	"	233,1	"
0,01387	"	387,3	"
0,0286	"	503	"
0,0499	"	615,6	"

(Schlössing, C. r. 75. 73). In geschmolzenem  $\text{NaNO}_3$  sind 0,916% lösl. (Guthrie, Soc. 47. 94).

Beim Erhitzen mit Kohle im O-Strom flüchtig, verliert im Gebläse die gesammte  $\text{CO}_2$  (Abich, P. A. 23. 314), namentlich in Gegenwart von  $\text{CaCO}_3$  (Engelbach, A. 123. 255). Bei Rothglut nur in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (Priestley, Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 180; Rose, P. A. 86. 105). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht unzersetzlich. Beim Glühen mit P zersetzt es sich nur theilweise (Dragendorff, Ch. C. 1861. 865). Durch Cl wird es in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Ba}(\text{ClO})_2$  und  $\text{BaCl}_2$  oxydirt (Bolley, Schweiz. polyt. Z. 4. 82). Fällt aus Lsgn. der Salze von Sn, Cd, Cu, Hg, Pd, Al, Zr, Mn, Co, Fe, Bi, U, Rh, Ir Hydroxyde oder Karbonate (Rose, P. A. 83. 133). Mit oxalsaurem Alkali entsteht kohlen-saures Alkali und Baryumoxalat (Pettenkofer, Spl. 2. 23).

**Zweidrittelgesättigtes Baryumkarbonat**  $2\text{BaCO}_3 \cdot \text{CO}_2$  erhielt Bous-singault durch Fällen von  $\text{BaCl}_2$  mit Urao (A. ch. 29. 288).

**Baryumbikarbonat** soll nach Schlössing (C. r. 75. 73) in der Lsg. von  $\text{BaCO}_3$  in  $\text{CO}_2$  vorhanden sein, kann aber nicht isolirt werden.

**Baryumcyanid**, Cyanbaryum  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  entsteht 1. aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{HCN}$ ; 2. beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemisch von  $\text{BaO}$  und Kohle (aus  $\text{BaCO}_3$ ) (Margueritte und Sourdeval, C. r. 50. 1100; J. pr. 81. 192); 3. aus Ferrocyanbaryum durch Glühen (Schultz, J. pr. 68. 257) und Auslaugen der Masse. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl., wird durch  $\text{CO}_2$  unter Bildung von  $\text{HCN}$  zersetzt. Wasserdampf von  $300^\circ$  spaltet quantitativ den N als  $\text{NH}_3$  ab (Margueritte und Sourdeval). Diese Reaktion soll auch technische Verwendung finden können. Newton (D. 183. 447) liess sich die Anwendung des  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  zur Stahlcementirung, die bereits Caron (C. r. 51. 564) gefunden, patentiren.

**Baryumrhodanid**, Rhodanbaryum  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$  entsteht aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{HSCN}$  oder aus  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Meitzendorff, P. A. 56. 63). Weisse, zerfliessliche Nadeln, nach Meitzendorff mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , nach Tscherniac (B. 1892. 9627) mit 3 Mol. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, das wasserfreie schmilzt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung. Findet in der Färberei Verwendung.

## Baryum und Silicium.

**Baryumsilikat**  $\text{BaSiO}_3$  findet sich im Brewsterit  $\text{H}_4(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , Harmotom  $\text{H}_2(\text{K}_2\text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{15}$ , Hyalophan  $\text{K}_2\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ , auch im Barytglas, einem Krystallglas, in welchem Ba das Pb vertritt. Aus verd. Lsg. von Alkalisilikat fällt  $\text{BaCl}_2$  amorphes, flockiges Metasilikat  $\text{BaSiO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Dies ist in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  nicht ganz unlösl., lösl. in  $\text{HCl}$  (Ammon, Ueber einige Silikate. Köln 1862). Pisani (C. r. 83. 1056; J. pr. 1876. 230) erhielt bei jahrelangem Stehen von Barytwasser in einer Glasflasche orthorhombische Prismen von  $\text{BaSiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (nach Chatelier, C. r. 92. 931 mit  $7\text{H}_2\text{O}$ ), welche dem Mineral Barytin gleichen.  $\text{BaSiO}_3$  entsteht auch aus  $\text{SiO}_2$  und schmelzendem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Bloxam, Soc. 14. 143; J. 1861. 110; Bourgeois, A. ch. [5] 29. 445). Das Orthosilikat  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  stellt Landrin dar; es gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{BaSiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches nach der Entwässerung das  $\text{H}_2\text{O}$  wieder aufnimmt (Bl. [2] 42. 82; J. 1884. 1756). Quarz löst sich in weissglühendem  $\text{BaO}$ , die Schmelze erstarrt krystallinisch (Mitscherlich, J. pr. 83. 485).

**Kieselfluorbaryum**  $\text{BaSiF}_6$ ; MG. 279,22; 100 Thle. enthalten 49,01 Ba, 10,02 Si, 40,97 F; entsteht aus Ba-Salzen und  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , am besten aus  $\text{BaCl}_2$  (Stolba, J. pr. 96. 22). Mikroskopische, charakteristische Kryst., runde Säulen, an beiden Enden zugespitzt. SG. bei  $21^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$  von  $21^\circ = 1$ ) 4,2794. 1 Thl. in 3392 und 3802 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Fresenius, A. 59. 120), bei  $21^\circ$  in 3262, 3289, 3371, 3319 Thln. (Stolba), bei  $17^\circ$  in 3731 Thln. In kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  dreimal leichter lösl.: 1 Thl. in 1121, 1199, 1205 Thln. 1 Thl. löst sich bei  $22^\circ$  in 448 Thln.  $\text{HCl}$  (4,5%), 272 Thln.  $\text{HNO}_3$  (8%  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), 361 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15%), 306 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ges.); bei  $20^\circ$  in 1140 Thln.  $\text{NaCl}$  (5%), 2185 Thln.  $\text{NaCl}$  (10%); in der Siedehitze in 349 Thln.  $\text{NaCl}$  (10%), 563 Thln. ges.; bei  $140^\circ$  in 37219 Thln. 50%igem,



16914 Thln.  $33\frac{1}{3}\%$ igem Alk. Bei  $15^{\circ}$  sind 0,0066 g in 100 g ges., 0,036 g in 100 g  $5\%$ igem NaCl lösl. 1 Thl.  $\text{BaSiFl}_6$  ist lösl. in

Theilen	Lösungsgemisch			
	Alk.	$\text{H}_2\text{O}$	HCl (20%)	$\text{H}_2\text{SiFl}_6$ (3,7%)
5263	25	74,1	0,9	—
2860	25	70,8	4,2	—
39061	20	77,95	0,9	1,15
70679	25	73	0,9	1,1
3247	—	97,09	1,25	1,66

(Fresenius, Fr. 29. 144).

SG. der bei  $21^{\circ}$  ges. wässerigen Lsg. 1,00023. Wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie Sulfate zersetzt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geben  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Beim Glühen entsteht  $\text{BaFl}_2$ , mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemengt  $\text{BaCl}_2$ , aber nicht quantitativ. NaOH reagirt nach:  $\text{BaFl}_2\text{SiFl}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} = \text{BaFl}_2 + 4\text{NaFl} + \text{SiO}_2$  (Stolba).

### Die Erdalkalien im Allgemeinen.

Ba, Sr, Ca bilden eine gemeinsame Gruppe des periodischen Systems, die zweite Familie desselben. Die allen drei Elementen gemeinsamen Eigenthümlichkeiten wurden bereits früher erkannt, weshalb sie unter dem Namen der Erden bereits im vorigen Jahr. zusammengefasst wurden. Nachdem die zusammengesetzte Natur der Erden festgestellt war, wurde den in den Erden enthaltenen Elementen der Name Erdalkalien gegeben. Das höchste AG. besitzt Ba 136,8, es folgte Sr 87,2, schliesslich Ca 39,9. Der Unterschied zwischen dem AG. des Ca und demjenigen des Sr beträgt 47 (genau 47,3), die Differenz zwischen den AG. von Ba und Sr 50 (genau 49,6). Das AG. des Sr 87,2 ist annähernd gleich der halben Summe der AG. von Ca 39,9 und Ba 136,8

$$\frac{39,9 + 136,8}{2} = \frac{176,7}{2} = 88,45.$$

Die SG. nehmen in der Reihenfolge der AG. zu:

	AG.	SG.
Calcium . . . .	39,9	1,57
Strontium . . . .	87,2	2,5
Baryum . . . .	136,8	3,75

Die gleiche Beziehung besteht bei dem Werthe des Atom-Vol.:

	AG.	Vol.
Calcium . . . .	39,9	25,4
Strontium . . . .	87,2	34,9
Baryum . . . .	136,8	36,5

Auch in dem sonstigen physikalischen Verhalten finden sich Regelmässigkeiten. Der S. steigt vom Ba, das schwerer als Gusseisen schmilzt, zum Ca. In der Farbe sind die drei Metalle einander gleichfalls sehr ähnlich, am röthlichsten scheint Ca zu sein, Ba ist weisslich. Die drei Elemente sind zweierthig, sie bilden die Oxyde RO und die allgemeinen Formeln der wichtigsten Verbindungen sind:  $MCl_2$ ,  $M(OH)_2$ ,  $M(NO_3)_2$ ,  $MSO_4$ ,  $M_3(PO_4)_2$ . Ausser den gewöhnlichen Oxyden der allgemeinen Formel MO sind bei allen drei Elementen noch O-reichere Verbindungen der allgemeinen Formel  $MO_2$ , Superoxyde, deren Konstitution wohl derjenigen des Wasserstoffsuperoxyds analog ist, bekannt. Die freien Metalle zersetzen das  $H_2O$ , indem sich die Hydroxyde bilden. Die Monoxyde verbinden sich sehr leicht mit  $H_2O$  zu den Hydroxyden. Im Gegensatz zu den Oxyden der Alkalimetalle nehmen die Monoxyde im wasserfreien Zustande keine  $CO_2$  auf, während die Hydroxyde dagegen  $CO_2$  leicht absorbiren. Ferner steht im Gegensatz zu den Verbindungen der Alkalien die immerhin geringere Löslichkeit der Hydroxyde, sowie die Eigenthümlichkeit derselben, in heissem  $H_2O$  weniger lösl. zu sein, wie in kaltem. Die Löslichkeit der Hydroxyde fällt vom Ba zum Ca

1 Thl.	$Ba(OH)_2$	löst sich in	29 Thln.	$H_2O$
1 "	$Sr(OH)_2$	" " "	50 "	"
1 "	$Ca(OH)_2$	" " "	778 "	"

Die Hydroxyde sind starke Basen und bilden mit Säuren meist gut charakterisirte Salze. Charakteristisch ist das gemeinsame Verhalten der Hydroxyde gegen Cl.

Bemerkenswerth ist ferner die gemeinsame Unlöslichkeit bezw. Schwerlöslichkeit der Karbonate, Phosphate, Sulfate. Charakteristisch ist weiter die Eigenthümlichkeit, dass die Karbonate nicht mit  $(NH_4)_2CO_3$  oder anderen  $NH_4$ -Salzen lösl. Doppelsalze bilden, daher im Gegensatz zu Mg, dem die Elemente sonst ziemlich nahe stehen, durch  $(NH_4)_2CO_3$  in Gegenwart von  $NH_4Cl$  und  $NH_3$  fällbar sind. Die Hydroxyde der Erdalkalimetalle sind ferner durch die verschiedene Leichtigkeit unterschieden, mit der sie  $H_2O$  verlieren und in die Oxyde übergehen. Während  $Ba(OH)_2$  nicht durch Glühen in BaO übergeht, ist dies beim  $Sr(OH)_2$ , noch leichter bei  $Ca(OH)_2$  der Fall. Ebenso ist die Unbeständigkeit der Karbonate im Gegensatz zu den Alkalien hervorzuheben. Auch hier fällt die Beständigkeit vom Ba zum Sr. Die Schwerlöslichkeit der Sulfate fällt vom Ba zum Ca.  $BaSO_4$  ist unlösl. in  $H_2O$ ,  $CaSO_4$  merklich lösl.

1 Thl.	$BaSO_4$	löst sich in	800000 Thln.	$H_2O$
1 "	$SrSO_4$	" " "	7000 "	"
1 "	$CaSO_4$	" " "	430 "	"

Die Chloride und Nitrate sind durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alk. charakteristisch unterschieden.

$BaCl_2$	ist in Alkohol unlösl.
$SrCl_2$	" " " lösl.
$CaCl_2$	" " " "
$Ba(NO_3)_2$	ist in Alkohol unlösl.
$Sr(NO_3)_2$	" " " "
$Ca(NO_3)_2$	" " " lösl.



Auch die Schwerlöslichkeit der Oxalate der Erdalkalien ist bemerkenswerth. Während Baryumchromat schwerlös. ist, sind die Chromate des Ca und Sr bedeutend lösl. Auf die Verschiedenheit des spektroskopischen Verhaltens sei gleichfalls aufmerksam gemacht. Als Beispiele der grossen Analogie in Zusammensetzung und Krystallform der verschiedenen Verbindungen der Erdalkalien seien folgende Beispiele angeführt:  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit  $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BaO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit  $\text{SrO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die thermochemischen Verhältnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Ca	Sr	Ba
M, Cl <sub>2</sub> . . . . .	170,2	184,6	194,2
M, Br <sub>2</sub> . . . . .	141,2	157,5	169,5
M, O . . . . .	131,2	128,5	123,8
M, S . . . . .	92,0	99,2	—
MCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O . . . . .	21,8	18,6	—
MCl <sub>2</sub> , Aq . . . . .	17,4	11,1	2,1
MO, H <sub>2</sub> O . . . . .	15,5	17,7	22,3
MO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , Aq . . . . .	2,8	11,6	12,3
MO, Aq . . . . .	18,3	29,3	34,5
MN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Aq . . . . .	3,9	—4,6	—9,4
M, Cl <sub>2</sub> , Aq . . . . .	187,6	195,7	196,3
M, 2HCl, Aq . . . . .	109,0	117,0	117,7
M, O, H <sub>2</sub> O . . . . .	146,7	146,2	146,0
M, O, Aq . . . . .	149,5	157,8	158,3
MO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Aq, 2HClAq . . . . .	27,9	27,6	27,8
MO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	59,0	78,5	88,5
MO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Aq . . . . .	62,9	73,9	79,1

Schellbach.

## Beryllium.

Glycium, Glycinium.

Be; AG. 9,03; W. 2.

**Geschichtliches.** Beryllerde, Berylliumoxyd, wurde 1797 von Vauquelin im Beryll und Smaragd entdeckt. Die Isolirung des Metalls gelang Wöhler und Bussy 1828; Debray stellte 1854 grössere Mengen davon dar. Genauer untersucht wurde Be von Nilson und Pettersson, Reynolds, Brauer, Humpidge, Krüss und Moraht.

**Vorkommen.** In Verbindung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Chrysoberyll oder Cymophan  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  (Awdejew, Damour und Wiik, Naumann, Min. 1885. 436), in Verbindung mit  $\text{SiO}_2$  als Phenakit  $\text{Be}_3\text{SiO}_4$  (Hartwall und Bischof), ferner im Beryll, Smaragd und Aquamarin  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (Naumann, Min. 678), Euklas  $\text{Be}_3\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  (Naumann, Min. 571), Leukophan  $6\text{NaFl} + (\text{BeCa})_{15}\text{Si}_{14}\text{O}_{43}$  (Rammelsberg), Melinophan  $6\text{NaFl} + 7(\text{Ca.Be})_3\text{Si}_2\text{O}_7$  (Rammelsberg), in einigen Gadoliniten, im Muromontit, Alvit, Arrhenit, Erdmannit, Sipylit (Mallet, Sill. Am. J. [3] 14. 397), im untersilurischen Talkschiefer von Neuschottland (Phipson, Ch. N. 24. 99; J. 1871. 1131), im Schwefelwasser von Fumades (Alais) (Béchamp, C. r. 62. 1088; J. 1866. 998; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 588). Hautefeuille und Percy (C. r. 106. 487) gelang es 1800, Cymophan, Smaragd und Phenakit künstlich darzustellen.

**Darstellung.** Beim Weissglühen von  $\text{BeCl}_2$  mit K (Wöhler, P. A. 13. 577; Bussy, J. chim. med. 4. 455; Schw. 54. 241). Reynolds (Phil. Mag. [5] 3. 38; Ch. C. 1877. 210) reduziert mit Na. Debray (A. ch. [3] 44. 5; J. 1855. 356) bringt in ein Glasrohr zwei oder mehrere aus Thonerde und Kalk gefertigte und dann stark geglühte Schiffchen, von denen das erste mit  $\text{BeCl}_2$ , die übrigen mit Na beschickt sind. Hierauf wird im H-Strom erh. und das dampfförmige  $\text{BeCl}_2$  durch das schmelzende Na reduziert. Durch Rothglühen von geschmolzenem  $\text{BeCl}_2$  und Na in einem hohlen Cylinder von weichem Eisen mit 3 cm Wandstärke und Schraubenverschluss (Nilson und Pettersson, B. 1878. 381, 906; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 588, 589). Durch Reduktion von BeO mit



Mg (Winkler, B. 1890. 120; vergl. dagegen Krüss und Moraht, B. 1890. 730). Beim Erhitzen von Fluorberylliumkalium  $\text{BeF}_2 \cdot \text{K.Fl}$  in einem Stahltiegel, wie ihn Nilson und Pettersson (P. A. [2] 4. 554 bis 585) benutzt und beschrieben haben, mittelst berechneter Menge Na. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt und das ungelöst bleibende Be durch Dekantation vollständig ausgewaschen. Man erhält kleine hexagonale Kryst. von Be und pulverförmiges Metall; die ersteren könnten mit Hülfe von Thoulet'scher Lsg. isolirt werden (Krüss und Moraht l. c.; A. 260. 161).

**Eigenschaften.** Wöhler erhielt das Metall als dunkelgrauess Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annahm. Weisses Metall, das bei einer T. unter  $1000^\circ$  schmilzt, sich schmieden und in der Kälte zu Blech aushämmern lässt (Debray l. c.) und in hexagonalen Kryst. erhalten werden kann (Nilson und Pettersson l. c.; Krüss und Moraht l. c.). SG. 1,64 (Nilson und Pettersson); 2,1 (Debray). Spez. Wärme 0,642 (Reynolds), 0,4079 (Nilson und Pettersson). Beim Erhitzen mit dem Löthrohr überzieht sich das Metall mit einer Oxydschicht, welche die weitere Oxydation verhindert; das pulverförmige Be verbrennt mit lebhaftem Glanz. Das letztere löst sich leicht in verd. Säuren, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , das kompakte ist in verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ebenfalls lösl.; konz.  $\text{HNO}_3$  löst in der Kälte nichts und in der Wärme nur wenig.  $\text{H}_2\text{O}$  wird selbst bei Rothglut nicht zerlegt, in Kalilauge unter Entwicklung von  $\text{H}$  lösl. (Debray, P. A. 13. 577; Roscoë-Schorlemmer, Lehrb. 2. 187).

Die Salze des Be sind farblos, wenn die Säure ungefärbt, und meist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., einige nur unter Zersetzung in freie Säure, saures und basisches Salz. Die Lsgn. schmecken süsslich-herb und reagiren sauer. Die Salze mit flüchtigen Säuren werden beim Glühen vollständig zerlegt. Schwefelalkalien fällen aus den Lsgn. der Salze  $\text{Be}(\text{OH})_2$  unter Entweichen von  $\text{H}_2\text{S}$ ; gleiches Verhalten zeigen  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$ , nur ist  $\text{Be}(\text{OH})_2$  im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl., eine solche nicht zu verd. Lsg. scheidet bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sowie beim Kochen fast alles  $\text{Be}(\text{OH})_2$  aus (Pelouze, A. ch. [4] 7. 175; Gmelin, P. A. 50. 175; Schaffgotsch l. c. 50. 183).  $\text{NH}_3$  gibt auch bei Gegenwart von  $\text{NH}_4$ -Salzen eine Fällung von  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösl.; Glycerin, Weinsäure, auch Zucker beeinträchtigen die Fällung durch  $\text{NH}_3$  (Toczinski, Bl. [2] 16. 254; J. 1871. 286). Barytwasser zeigt ein den Alkalien analoges Verhalten, jedoch wird die Lsg. im Ueberschuss des Fällungsmittels durch Kochen nicht gefällt. Alkalikarbonate fällen basisches Berylliumkarbonat, in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels lösl., ausgenommen Ammoniumkarbonat, in dem es ziemlich lösl. ist (Vauquelin, Schw. 1. 341, 590; Gmelin l. c.; Atterberg). Baryumkarbonat erzeugt nur beim Kochen eine vollständige Fällung (Awdejew; Weeren). Berylliumsulfat gibt erst beim Kochen alle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an das Baryumkarbonat ab (Debray; Rose, P. A. 83. 143; J. 1851. 302; vergl. auch Kobell, J. pr. 1. 92). Natrium- und Ammoniumphosphat, letzteres nur im Ueberschuss, geben einen weissen Niederschlag; der durch  $\text{NH}_4$ -Salz liefert nach dem Lösen in  $\text{HCl}$  und darauffolgendem unvollständigem Neutralisiren mit

$\text{NH}_3$  und Kochen einen krystallinischen Absatz von Berylliumammoniumphosphat (Rössler). Ferrocyankalium erzeugt einen gallertartigen Niederschlag (H. Rose). Natriumacetat, bernsteinsaures Alkali geben mit Be-Salzen ebenfalls Fällungen (Persoz, Chim. molécul. 388; Toczinsky, Joy, Rössler, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. II. 594). Das Be-Spectrum zeigt folgende Linien:  $\lambda = 3320,1$ ;  $3129,9$ ;  $2649,4$ ;  $2493,2$ ;  $2477,7$  (Hartley, J. 1887, 346); darunter zwei charakteristische blaue Linien, deren Wellenlänge nach Kirchhof und Thalén 4572 und 4488 ist; diese Linien sind jedoch nicht sichtbar, wenn  $\text{BeCl}_2$  im elektrischen Flammenbogen verflüchtigt wird (Bunsen, Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie 189).

Atomgewicht. Das Aequivalent des Be wurde von Krüss und Morath = 4,514, mithin  $\text{Be} = 9,028$ ,  $\text{O} = 15,96$ ; 9,03 (Meyer und Seubert, Atomgewichte der Elemente 1883), oder = 9,05,  $\text{O} = 16$  berechnet (B. 1890. 2556; A. 262. 38 bis 61). Nilson und Pettersson (B. 1884. 987) fanden das AG. = 9,081 ( $\text{O} = 15,96$ ); Awdejew (P. A. 56. 101) = 9,22. Durch die Untersuchungen von Nilson und Pettersson (l. c.), sowie durch die von Humpidge (Proc. R. Soc. 39. 1 bis 19) erscheint die Zweierwerthigkeit des Elementes, vollkommen den Anforderungen des periodischen Systems entsprechend, erwiesen (vergl. auch Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 3. 1226; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 590).

### Beryllium und Wasserstoff.

Ein rothglühendes Gemenge von  $\text{BeO}$  und  $\text{Mg}$  absorbirt  $\text{H}$ ; das entstandene hellbräunlichgraue Produkt entwickelt in Berührung mit Luft unangenehmen Geruch, mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, mit kochendem deutlich, mit  $\text{HCl}$  stürmisch  $\text{H}$ . C. Winkler fand darin 19,46 Be, 0,33  $\text{H}$ , 33,42  $\text{Mg}$  und 46,79  $\text{O}$  und folgt daraus die Zusammensetzung  $\text{BeH} \cdot \text{BeO} + \text{Mg} \cdot \text{MgO}$  (B. 24. 1972a).

### Beryllium und Sauerstoff.

Berylliumoxyd, Beryllerde, Süsserde, Glycine  $\text{BeO}$ : MG. 24,99; mit 36,13 Be und 63,87 O. Feingepulverter Beryll wird mit dem halben Gewicht Kohle und Oel zu einem Teig angerührt und in einer in einem hessischen Tiegel befindlichen tubulirten Thonretorte bei Luftabschluss geglüht. Bei Rothglut leitet man sodann  $\text{Cl}$  in den Tubus der Retorte. In der heissen Retorte bleibt nur  $\text{BeCl}_2$ , das durch Sublimation gereinigt wird, während Aluminiumchlorid, Chlorsilicium und  $\text{CO}$  entweichen (Debray, A. ch. [3] 44. 5; J. 1855. 356). Durch Schmelzen eines innigen Gemisches von 1 Thl. gepulverten Beryll und 2 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einem Platin- oder Graphittiegel, Behandeln der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Verjagen der überschüssigen Säure, Beseitigen der  $\text{SiO}_2$ , Auflösen des Rückstandes



in  $H_2O$  und Eindampfen des Filtr. Das gebildete Aluminiumsulfat lässt man zum grössten Theil auskryst., tropft die Mutterlauge in heisse, konz. Ammoniumkarbonatlsg., lässt eine Woche im verschlossenen Gefäss stehen und filtr. Eisenhydroxyd und Thonerde verbleiben auf dem Filter; aus dem Filtr. wird  $BeO$  durch Kochen gefällt. Durch öfteres Wiederholen der Behandlung mit Ammoniumkarbonat wird  $BeO$  schliesslich rein erhalten (Vauquelin l. c.; Joy, Sill. Am. J. [2] 36. 83; J. pr. 92. 229; J. 1863. 676; Nilson und Pettersson l. c.; Klatzo, J. pr. 107. 227; J. 1868. 208; 1869. 256, 1216).

Leukophan wird nach Entfernung der etwa vorhandenen Turmalinkryst. fein gepulvert und in einer Platinschale zur Entfernung von  $Fl$  mit überschüssiger  $H_2SO_4$  behandelt; durch Erhitzen wird sodann der grösste Theil der überschüssigen  $H_2SO_4$  wieder entfernt. Nach nochmaliger gleicher Behandlung wird der Rückstand mit  $H_2O$  ausgekocht, filtr. und in oben beschriebener Weise mit Ammoniumkarbonatlsg. weiter behandelt. Der aus der Lsg. durch Kochen in einer Platinschale erhaltene Niederschlag wird in  $HCl$  gelöst, die Lsg. mit einem grossen Ueberschuss von reiner konz. Salmiaklsg. versetzt, dann mit  $NH_3$  gefällt und in einer Pt-Schale gekocht (Weeren, P. A. 92. 103; J. pr. 62. 301; Joy, Sill. Am. J. [2] 36. 84; Klatzo, Inaug.-Diss. Dorpat 1868; J. pr. 106. 228). Die nach dem Filtriren erhaltene Lsg. wird mit Schwefelammonium behandelt (Gmelin, P. A. 50. 175; Schaffgotsch, P. A. 50. 183; vergl. dagegen Weeren, P. A. 92. 98; Hofmeister, J. pr. 76. 1), der Niederschlag in kalter Kalilauge gelöst, die Lsg. filtr. und gekocht. Die so erhaltene Fe-haltige Beryllerde wird in  $HCl$  gelöst, wieder mit Ammoniumkarbonat behandelt und nach dem Vorschlage von Humpidge (Proc. R. Soc. 39. 1) mit einem starken Dampfstrom behandelt, bis die Ausscheidung von  $BeO$  beendet ist, letztere wird nochmals in konz.  $HCl$  gelöst und mit  $NH_3$  gefällt und gegläht (Krüss und Moraht, B. 1890. 727 bis 730; A. 260. 161 bis 193). Andere Darstellungsmethoden siehe Berthier (A. ch. 50. 371; Böttinger, A. 51. 397), Joy (l. c.), Gibbs (Sill. Am. J. [2] 37. 355; J. 1864. 684), Scheffer (A. 109. 146).

Weisses, leichtes, voluminöses, geschmackloses Pulver (Debray l. c.). SG. 3,016 (Nilson und Pettersson, B. 1880. 1461). Im Knallgasgebläse unschmelzbar (Caron, C. r. 66. 850; J. 1868. 978), wird durch Erhitzen mit  $Mg$  leicht zu Metall reduziert (Winkler, B. 1890. 120a). Ebelmen (C. r. 32. 710; A. Ph. 80. 211; J. 1851. 15) will durch heftiges Glühen von Berylliumsilikat mit überschüssigem  $K_2CO_3$  die  $BeO$  in hexagonalen Kryst., härter als Quarz und Smaragd (SG. 3,02 bis 3,06), erhalten haben. Mikroskopische Kryst. erhielt Debray (A. ch. 44. 15) durch Glühen von Berylliumsulfat oder -karbonat, ferner H. Rose (A. 80. 213) durch Glühen von  $BeO$ . In  $H_2O$  ganz unlösl., in verd. Säuren um so leichter lösl., je weniger heftig es erh. wurde. Siedende, konz.  $H_2SO_4$  löst es leicht, schmilzt man es mit einem Alkali, so geht bei der Behandlung mit  $H_2O$   $Be$  in Lsg. (Roscoë-Schorlemmer, Lehrb. 2. 188).  $BeO$  wird durch Glühen mit überschüssigem  $(NH_4)Cl$  als  $BeCl_2$  verflüchtigt (H. Rose, P. A. 74. 571). SG. 2,967 (Ekerberg), nach dem Glühen 3,027 bis 3,09 (H. Rose, P. A. 74. 433; J. 1847/48. 398). Spez. Wärme 0,2471 (Pettersson).

**Berylliumhydroxyde.** Beryllerdehydrat  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ; MG. 42,95; mit 58,18  $\text{BeO}$ , 41,82  $\text{H}_2\text{O}$ ; entsteht beim Zusammenschmelzen von  $\text{BeO}$  mit Alkalihydrat, Behandeln der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Kochen der filtr. Lsg. oder beim Fällen einer heissen Be-Lsg. mit  $\text{NH}_3$ ; der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag wird bei  $100^\circ$  getrocknet (Atterberg, Sv. Vet. Ak. Handl. 1873. 12. Nr. 5; J. 1873. 257; Öfers. Sv. Vet. Ak. Förh. 1875. Nr. 7; Bl. [2] 24. 358; Weeren, P. A. 92. 91; J. 1854. 336).

$3\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine Be-Lsg. mit  $\text{NH}_3$  und trocknet den Niederschlag neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kalk (Atterberg l. c.; Schaffgotsch, P. A. 50. 183).

$3\text{Be}(\text{OH})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällen einer Be-Lsg. mit  $\text{NH}_3$ , Pressen und Trocknen des Niederschlages an der Luft (Atterberg l. c.). Frisch gefällt gelatinös, nach dem Trocknen weisses Pulver, das aus der Luft  $\text{CO}_2$  anzieht. In Säuren, die lösl. Salze damit bilden, lösl., besonders in frisch gefälltem Zustande, desgl. in Alkalilauge und Ammoniumkarbonatlsg.; das durch  $\text{NH}_3$  abgeschiedene Hydrat löst sich auch nach dem Kochen in Alkalilauge, während aus einer alkalischen Lsg. durch Kochen abgeschiedenes Hydrat in Kalilauge und Alkalikarbonatlsg. ganz unlösl. ist (Gmelin, Debray). Beim Erhitzen verliert das Hydrat alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Atterberg, Schaffgotsch, Weeren l. c.; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 593; Graham-Otto, 5. Aufl., 2. und 3. [2] 700). Ueber Löslichkeit in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  vergl. Sestini (G. 20. 313) und Roscoe-Schorlemmer (2. 189).

## Beryllium und Chlor.

**Berylliumchlorid,** Chlorberyllium  $\text{BeCl}_2$ ; MG. 79,77; mit 11,32 Be, 89,68 Cl; entsteht durch Verbrennen von Be in Cl (Wöhler, P. A. 13. 577; Debray, A. ch. [3] 44. 5; J. 1855. 356). Man glüht  $\text{BeO}$  mit Kohle in Cl (Wöhler, Bussy, J. chim. méd. 4. 455). Durch Glühen von  $\text{BeO}$  in  $\text{HCl}$  (Debray) oder von Berylliumsulfat oder -karbonat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (H. Rose, P. A. 74. 571). — Glänzende Nadeln, die zu einer braunen Flüss. schmelzen und bei höherer T. ein Sublimat von weissen Nadeln liefern, in  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Erwärmung, selbst unter Zischen lösl.; S. 585 bis  $617^\circ$  (Carleton-Williams, Soc. 1880. [1] 125; Wöhler, H. Rose l. c.).

$\text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von  $\text{BeCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (H. Rose, Wöhler, Bussy l. c.). Man löst  $\text{BeO}$  in  $\text{HCl}$  und lässt die Lsg. unter einer Glocke neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten, freie  $\text{HCl}$  in der Lsg. begünstigt die Krystallisation (Vauquelin, Crell, A. 1798. [2] 422; Schw. 1. 341, 590; Debray, Atterberg l. c.; Awdejew, P. A. 56. 101). Anscheinend monokline, zerfliessliche Tafeln, die bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  verlieren (Atterberg), beim Glühen  $\text{BeO}$  hinterlassen (Berzelius) und sich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösen; mit wasserfreiem Ae. erhält man grosse, hexagonale Prismen von der Formel  $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{O}$  (Atterberg, Vauquelin).

**Basische Berylliumchloride.** Berylliumoxychlorid  $3\text{BeCl}_2 + 2\text{Be}(\text{OH})_2$ . Man löst  $\text{BeO}$  in  $\text{HCl}$  und dampft zur Trockne ein (Berzelius, P. A.



8. 187; Schw. 15. 296). Entsteht auch beim Sättigen einer Berylliumchloridlsg. mit Berylliumkarbonat (Atterberg l. c.). — Gummiartige Masse (Berzelius).

$\text{BeCl}_2 + 2\text{Be(OH)}_2 + 30\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten durch Kochen einer Lsg. von  $3\text{BeCl}_2 + 2\text{Be(OH)}_2$  für sich oder mit  $\text{BeO}$  (Berzelius l. c.). Beim unvollkommenen Fällen einer Lsg. von  $3\text{BeCl}_2 + 2\text{Be(OH)}_2$  mit  $\text{NH}_3$  (?) (Atterberg l. c.). Weisse Flocken, die sich beim Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzen (Berzelius, Atterberg).

**Berylliumchlorat.**  $\text{BeO}$  löst sich in Chlorsäure, die Lsg. zersetzt sich beim Abdampfen (Atterberg l. c.; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 602).

**Berylliumperchlorat**  $\text{Be(ClO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Behandeln von Berylliumsulfat mit Baryumperchlorat (Atterberg l. c.; Marignac, A. ch. [4] 30. 45; J. 1873. 259); lange, sehr zerfliessliche Nadeln, die bei  $100^\circ$  Dämpfe von Ueberchlorsäure verlieren und nach dem Glühen  $\text{BeO}$  hinterlassen (Marignac, Atterberg l. c.).

### Beryllium und Brom.

**Berylliumbromid, Bromberyllium**  $\text{BeBr}_2$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{Be}$  in  $\text{Br}$ -Dampf (Wöhler, P. A. 13. 577); lange, weisse, schmelzbare Nadeln, die sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Erwärmung lösen (Wöhler l. c.).

$\text{BeBr}_2 + \text{x aq}$  (?) entsteht durch Lösen von  $\text{BeO}$  in  $\text{HBr}$  (Berthémot, A. ch. 44. 394); Kryst. (Berthémot, vergl. dagegen Atterberg).

**Berylliumoxybromid** (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205).

**Berylliumbromat.** Darstellung dem Chlorat entsprechend (Marignac l. c.); zerfliessliches Gummi (Marignac).

### Beryllium und Jod.

**Berylliumjodid, Jodberyllium**  $\text{BeJ}_2$  (?) entsteht beim Erhitzen von  $\text{Be}$  in  $\text{J}$ -Dampf (Wöhler l. c.; Debray l. c.). Weisse, schmelzbare, sehr flüchtige Nadeln, die sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Erwärmung lösen (Wöhler). Wird beim Erhitzen in  $\text{J}$  und  $\text{BeO}$  zerlegt (Debray).

**Berylliumoxyjodid** (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205).

**Berylliumjodat.** Darstellung und Eigenschaften entsprechen dem Chlorat (Marignac).

**Berylliumperjodate.**  $\text{Be}_3(\text{JO}_4)_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer Lsg. von Berylliumkarbonat in wässriger Ueberjodsäure aus (Atterberg l. c.); rektanguläre Tafeln, die sich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne sich zu lösen, in unlösl. basisches und lösl. saures Salz zersetzen, das beim Abdampfen als eine glasartige Masse zurückbleibt. In  $\text{HNO}_3$  lösl. (Atterberg).

$\text{Be}_3(\text{JO}_4)_2 + 13\text{H}_2\text{O}$  wird aus der Mutterlauge des eben beschriebenen Salzes durch Fällen mit basischem Berylliumsulfat erhalten (Atterberg l. c.); unlösl. schweres Krystallpulver (Atterberg).

## Beryllium und Fluor.

**Berylliumfluorid**, Fluorberyllium entsteht beim Auflösen von BeO in wässriger HFl und Eindampfen bei gelinder Wärme (Berzelius, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1823. 302); beim Zersetzen von Berylliumsulfat mit  $\text{MgFl}_2$  (Cossa und Pecile, Kryst. Z. 1. 211); durchsichtiges Gummi, das unter  $60^\circ$  klar bleibt, bei  $100^\circ$  unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  sich milchweiss färbt; beim Glühen entweicht neben  $\text{H}_2\text{O}$  HFl; in  $\text{H}_2\text{O}$  auch nach dem Glühen lösl. (Berzelius). Neutralisationswärme, ermittelt durch Doppelzersetzung von  $\text{BeCl}_2$  mit  $\text{AgFl} = 19,683$  Cal. (Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 258).

**Fluorberylliumkalium**, Kaliumberylliumfluorid  $\text{BeFl}_2 \cdot \text{KFl}$  fällt aus einer Lsg. von  $\text{BeFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  (s. d.) und überschüssigem  $\text{BeFl}_2$  (Marignac, A. ch. [4] 30. 45). Harte, glasige Rinde mit warzig krystallischer Oberfläche (Marignac, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 605).

**$\text{BeFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$**  entsteht beim Vermischen von Berylliumchlorid mit KFl und Umkrystallisiren aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Gmelin-Kraut l. c.). Aus einer Lsg. von  $\text{BeFl}_2$  und KFl (Awdejew, P. A. 56. 101). Beim Auflösen von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in HFl, vergl. dagegen Klatzo (J. pr. 106. 230). Beim Auflösen von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in HFl und Versetzen mit reiner konz. KFl-Lsg. (Krüss und Moraht l. c.). Dünne, sechsseitige, rhombische Blättchen (Marignac); dekrepitiren beim Erhitzen und schmelzen bei Rothglut ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust; in 50 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$  und 19 Thln. von  $100^\circ$  lösl. (Awdejew, Marignac, Graham-Otto 5. Aufl. III. 702).

**Berylliumnatriumfluorid**  $\text{BeFl}_2 \cdot \text{NaFl}$ . Aus einer Lsg. von NaFl mit überschüssigem  $\text{BeFl}_2$  (Marignac l. c.). Glasige Krusten und Warzen (Marignac).

**$\text{BeFl}_2 \cdot 2\text{NaFl}$** . Aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Marignac l. c.). Kleine, harte, glänzende Kryst. (Marignac).

**Berylliumammoniumfluorid**  $\text{BeFl}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Fl}$ ; MG. 121,29; mit 38,87  $\text{BeFl}_2$  und 61,13  $(\text{NH}_4)\text{Fl}$  bildet sich aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Marignac, A. ph. nat. [2] 46. 199). Glänzende, rhombische Kryst., dekrepitiren beim Erhitzen und entwickeln Dämpfe von  $(\text{NH}_4)\text{Fl}$ .

## Beryllium und Schwefel.

**Berylliumsulfid**, Schwefelberyllium. Man erh. pulverförmiges Be mit S (Wöhler, P. A. 13. 577); graue, ungeschmolzene Masse, die mit Säuren  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt (Wöhler).

**Berylliumsulfat**  $\text{BeSO}_4$ ; MG. 88,788; mit 28,15 BeO, 71,85  $\text{SO}_2$  (Krüss l. c.). Man sättigt absoluten Alk. mit trockenem  $\text{SO}_2$ , löst darin frisch gefälltes  $\text{Be}(\text{OH})_2$  und verdunstet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder im Vakuum neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Krüss und Moraht, B. 1890. 734; Atterberg, Bl. [2] 24. 358; Berthier, A. ch. 50. 271; Böttlinger, A. 51. 399). Weisse, aus mikroskopischen, hexagonalen Tafelchen bestehende Substanz, die von  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{SO}_2$  sogleich



in ein basisches Salz zerlegt wird; liefert beim Glühen  $\text{BeO}$  (Krüss und Moraht l. c.).

**Basische Berylliumsulfate.**  $\text{BeO} \cdot \text{BeSO}_4$ . Frisch gefälltes  $\text{Be}(\text{OH})_2$  wird in wässriger  $\text{SO}_2$  aufgelöst (Krüss und Moraht, Atterberg, Bl. [2] 24. 358). Zähes, farbloses Gummi.

$\text{BeO} \cdot 3\text{BeSO}_4$  entsteht beim Auflösen von  $\text{BeO} \cdot \text{BeSO}_4$  in Alk. und Zusatz von etwas Schwefeldioxydls. (Krüss und Moraht l. c.). Zähes, farbloses Gummi (Krüss und Moraht).

**Berylliumdithionat**  $\text{BeS}_2\text{O}_6$  (?) entsteht durch Wechselersetzung von Berylliumsulfat mit Baryumdithionat (Atterberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1873. Nr. 5; J. 1873. 257; Bl. [2] 24. 358; Marignac, A. ch. [4] 30. 45). Syrupartige Masse (Atterberg, Marignac).

**Berylliumsulfat**  $\text{BeSO}_4$ ; MG. 104,85; mit 23,84  $\text{BeO}$ , 76,16  $\text{SO}_3$ ; bildet sich beim Erhitzen von  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (s. d.) (Graham-Otto, 5. Aufl. 3. 704); wird bei Dunkelrothglut in  $\text{BeO}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  zerlegt (Debray l. c.).

$\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 177,69; mit 14,06  $\text{BeO}$ , 44,95  $\text{SO}_3$ , 40,99  $\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten beim Auflösen von  $\text{BeO}$  oder  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in überschüssiger verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abdampfen und Auswaschen mit Alk. Nach möglichster Absaugung des anhaftenden Alk. löst man den Rückstand in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein (Berzelius, P. 8. 187; Nilson und Pettersson, B. 1880. 1451; Krüss und Moraht, B. 1890. 2553; Awdejew, P. A. 56. 101). Glänzende, stark lichtbrechende Kryst. von octaëdrischem Habitus (Krüss und Moraht, Topsoë, A. W. 66. [2] 1). SG. 1,725 (Topsoë); verwittern bei  $40^\circ$  (Debray) und blähen sich bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  auf, schmelzen schliesslich im Krystallwasser und hinterlassen wasserfreies Salz (Graham-Otto, 5. Aufl. 3. 704); bei  $100^\circ$  entweichen 20,23%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$  10,01% und bei  $180^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Atterberg l. c.). Beim Glühen erfolgt Zersetzung in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}$  und  $\text{BeO}$  (Debray).  $\text{H}_2\text{O}$  löst bei gewöhnlicher T. etwa ein gleiches Gewicht Salz, kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  löst bedeutende Mengen; in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weniger lösl. (Debray), in gewöhnlichem Alk. etwas, in absolutem Alk. nicht lösl. Die wässrige Lsg. reagirt sauer und löst Zn unter Entwicklung von H (Debray, A. ch. 44. [3] 5; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 598; Weeren, P. A. 92. 91).

$\text{BeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus stark saurer Lsg. nach einem basischen Salz aus, wenn die Lsg. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  steht (Klatzo, J. pr. 106. 233; Atterberg, Marignac l. c.); grosse, monokline Prismen, die an der Luft verwittern und bei  $100^\circ$  32%, bei  $150^\circ$  14,34%  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Klatzo).

**Basische Berylliumsulfate.**  $\text{BeSO}_4 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{BeSO}_4 \cdot \text{BeO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht Berylliumsulfat mit Berylliumkarbonat, verd. mit  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft ein (Berzelius, Schw. 15. 296; Atterberg l. c.; Bl. [2] 19. 497; J. 1873. 257). Gummiartige Masse, die bei  $200^\circ$  0,33  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, den Rest bei höherer T., und in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist (Berzelius, Atterberg l. c.).

$\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{BeO} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von  $\text{BeCO}_3$  in einer konz. Berylliumsulfatlsg. bis zur Sättigung und Eindampfen (Berzelius, Atterberg). Sprödes Gummi

nach dem Trocknen bei 100°, bläht sich beim Erhitzen auf und verliert beim Glühen alle Säure. In H<sub>2</sub>O nur unter Zersetzung lösl. (Berzelius, Atterberg l. c.).

**BeSO<sub>4</sub>.8Be(OH)<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O** oder **BeSO<sub>4</sub>.8BeO + 14H<sub>2</sub>O** entsteht aus einer konz. Lsg. von **BeSO<sub>4</sub>.2Be(OH)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O** beim Verdünnen mit H<sub>2</sub>O (Berzelius l. c.). Weisses, leichtes Pulver, das beim Erhitzen auf 100° im Vakuum 13,47% H<sub>2</sub>O verliert und beim Lösen in H<sub>2</sub>O in **Be(OH)<sub>2</sub>** und Berylliumsulfat zerlegt wird (Atterberg l. c.).

**Berylliumkaliumsulfat** **BeSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O**; MG. 314,65; mit 33,32 BeSO<sub>4</sub>, 55,26 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 11,42 H<sub>2</sub>O wird aus einem Lösungsgemisch von 15 Thln. BeSO<sub>4</sub> und 14 Thln. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten (Marignac, A. ph. nat. [2] 46. 193; Awdejew). Bildet Krystallrinden, verliert bei 100° alles H<sub>2</sub>O, wird beim Glühen nur unvollständig zersetzt, ist in H<sub>2</sub>O ziemlich llösl. (Awdejew, P. A. 56. 101; vergl. Klatzo, J. pr. 106. 236).

**Saures Berylliumkaliumsulfat** **BeH<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O**. Aus einem überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Lösungsgemisch beider Salze (Debray, A. ch. [3] 44. 5; Atterberg l. c.). Feine Nadeln, die bei 100° 11,75%, bei 300° 3,31% H<sub>2</sub>O und bei Rothglut H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verlieren.

**Berylliumnatriumsulfat** **3BeSO<sub>4</sub>.2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12H<sub>2</sub>O** entsteht aus einem Lösungsgemisch, das auf 1 Thl. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mindestens 1BeSO<sub>4</sub> enthält (Atterberg l. c.). Sternförmig gruppirte Nadeln (Atterberg).

**Berylliumammoniumsulfat** **BeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O** scheidet sich aus einer Lsg. beider Salze aus (Atterberg l. c.; J. 1873. 257; Bl. [2] 19. 497).

## Beryllium und Stickstoff.

**Berylliumnitrat** **Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O**; MG. 186,69; mit 13,39 BeO, 57,75 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 28,86 H<sub>2</sub>O entsteht durch Wechselersetzung von **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** mit **BeSO<sub>4</sub>** (Joy, Sill. Am. J. [2] 36. 90; J. 1863. 676). Zerfliessliche Kryst., die bei 60° schmelzen und bei 34° wieder fest werden, dabei sinkt die T. um 1 bis 2° und steigt dann rasch auf 58°; bei anhaltendem Erhitzen auf 100° entsteht basisches Nitrat, während HNO<sub>3</sub> entweicht (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205; J. 1858. 111). Bei 200 bis 250° entweicht alle HNO<sub>3</sub> und BeO bleibt zurück (Joy, vergl. Vauquelin, Cr. A. 1798. [2] 422).

**Basische Berylliumnitrate.** **Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Be(OH)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O** oder **Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.BeO + 3H<sub>2</sub>O (?)** entsteht durch längeres Erhitzen des neutralen Nitrates auf 100° (Ordway l. c.), durch Behandeln des neutralen Salzes mit BaCO<sub>3</sub> (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 602). Durchsichtiges, in H<sub>2</sub>O lösl. Gummi (Ordway l. c.).

**Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2BeO** entsteht beim Eintragen von **Be(OH)<sub>2</sub>** in Berylliumsulfatlsg. oder durch unvollständiges Zersetzen der letzteren mit NH<sub>3</sub> (Ordway l. c.). In H<sub>2</sub>O lösl. Salz (vergl. Gmelin-Kraut l. c.; Graham-Otto, 5. Aufl. 2. und 3. 705).



## Beryllium und Phosphor.

**Berylliumphosphid, Phosphorberyllium.** Man verbrennt Be in P-Dampf (Wöhler, P. 13. 577); graues Pulver (Wöhler).

**Berylliumhypophosphit.** BeO wird in wässriger unterphosphoriger Säure gelöst; die Lsg. wird im Vakuum eingedampft (H. Rose, P. A. 12. 86).

**Berylliumphosphit** entsteht beim Behandeln von  $\text{BeCl}_2$  mit Ammoniumphosphit (H. Rose, P. A. 9. 39). Weisser Niederschlag, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung P-freien H entwickelt (H. Rose l. c.).

**Berylliumorthophosphate.**  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung einer Berylliumsulfatlsg. mit Natriumorthophosphat (Atterberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1873. 12. Nr. 5; Bl. [2] 24. 358). Weisses, voluminöses Pulver, das bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und beim Glühen nicht schmilzt (Atterberg).

$\text{BeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man löst BeO in Phosphorsäure und fällt mit Alk. (Atterberg l. c.). Halbflüss., allmählich fest und körnig werdende Masse, die bei  $100^\circ$  12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert (Atterberg).

$3\text{BeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man löst Berylliumphosphat in verd. Essigsäure und erw. Beim Erwärmen der Lsg. wird durch einen geringen Ueberschuss von Natriumphosphat Berylliumphosphat abgeschieden (Sestini, G. 20. 313 bis 318). Weisser, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag (Sestini l. c.).

$5\text{BeO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine Lsg. von BeO in Phosphorsäure durch Alk. (Scheffer, A. 109. 144; J. 1859. 130); durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbares Gummi (Scheffer).

**Saures Berylliumorthophosphat**  $\text{BeHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine Berylliumnitratlsg. mit Natriumphosphat (Scheffer, A. 111. 144). Weisser Niederschlag (Scheffer).

**Berylliumphosphatnitrat** (?) entsteht durch Lösen von Berylliumphosphat in  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen zur starken Syrupkonsistenz (Graham-Otto, 5. Aufl. 2. und 3. 706). Gut ausgebildete, kleine Kryst.

**Berylliumnatriumammoniumphosphat**  $\text{BeO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (?). Man versetzt eine Lsg. von Berylliumnitrat mit  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  und Natriumphosphat (Scheffer, A. 109. 144; J. 1859. 139). Weisser, körniger Niederschlag (Scheffer).

**Berylliumammoniumorthophosphat.** Man fällt eine Be-Lsg. mit überschüssigem Ammoniumphosphat, löst den Niederschlag in  $\text{HCl}$ , erw., versetzt mit  $\text{NH}_3$  bis höchstens zu neutraler Reaktion und kocht (Rössler, Zeitschr. f. analyt. Ch. 17. 148). Leichtes, lockeres Pulver, verliert beim Glühen  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. (Rössler l. c.).

**Berylliumpyrophosphat**  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg. von Berylliumnitrat wird mit Natriumpyrophosphat gefällt (Scheffer l. c.). Beim Glühen von  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$  (Rössler, Zeitschr. f. anal. Ch. 17. 148). Weisser, pulveriger Niederschlag (Scheffer).

**Berylliumnatriumpyrophosphat** (Persoz, A. 65. 174; Atterberg l. c.).

## Beryllium und Wismuth.

Berylliumwismuthjodid (Welkow, B. 7. 803).

## Beryllium und Kohlenstoff.

**Berylliumkarbonat**  $\text{BeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man leitet  $\text{CO}_2$  durch in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes  $\text{Be(OH)}_2$ , filtr. in einer  $\text{CO}_2$ -Atm. und verdunstet in trockener  $\text{CO}_2$  (Klatzo, J. pr. 106. 242). Durchsichtige, schnell verwitternde Krystallhaut, die bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  und bei  $200^\circ$  die Hälfte der  $\text{CO}_2$  verliert.

**Basische Berylliumkarbonate.**  $\text{BeCO}_3 \cdot 2\text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ) entsteht durch Fälln einer Berylliumsulfatlsg. mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Parkmann, Sill. Am. J. [2] 34. 326).

Die aus einer Lsg. von  $\text{Be(OH)}_2$  in Ammoniumkarbonat sich auscheidenden Salze zeigen sehr verschiedene Mengen von  $\text{BeO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Debray (l. c.) erhielt eine Verbindung von der Formel:  $\text{BeCO}_3 \cdot \text{BeO} + 5\text{H}_2\text{O}$ ; Schaffgotsch (P. A. 1. 83)  $2\text{BeCO}_3 \cdot 7\text{BeO} + 9\text{H}_2\text{O}$ ; Weeren (J. pr. 89. 118);  $\text{BeCO}_3 \cdot 2\text{BeO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{BeCO}_3 \cdot 7\text{BeO} + 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{BeCO}_3 \cdot 18\text{BeO} + 14\text{H}_2\text{O}$ .

**Berylliumkaliumkarbonat** bildet sich beim Digeriren von  $\text{Be(OH)}_2$  mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Zusatz von Alk. bis zur beginnenden Trübung der Lsg. (Debray l. c.). Kleine Kryst. (vergl. Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 604; Graham-Otto 5. Aufl. 2. (3) 707).

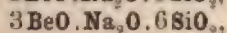
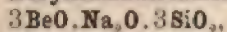
**Berylliumammoniumkarbonat**  $3\text{BeCO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (?) entsteht beim Auflösen von  $\text{Be(OH)}_2$  in Ammoniumkarbonat, Kochen bis zur beginnenden Trübung und Zusatz von Alk. (Debray, A. ch. [3] 44. 5). In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. Kryst., die an der Luft Ammoniumkarbonat verlieren (Debray, Kraut, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 603).

**Ferrocyanberyllium, Berylliumferrocyanid**  $2\text{Be(CN)}_2 \cdot \text{Fe(CN)}_6$ .  $4\text{Be(OH)}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung siehe Atterberg l. c. (J. 1873. 258), vergl. Toezyński (Z. 1871. 276), Beilstein 2. Aufl. 1. 1118.

## Beryllium und Silicium.

**Berylliumorthosilikat**  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  kommt in der Natur als sehr seltenes Mineral, Phenakit, vor (Naumann-Zirkel 12. Aufl. 594). Rhomboëdrische, glänzende, durchsichtige Kryst. vom SG. 2,96 bis 3 und der Härte 7,5; werden von Säuren nicht angegriffen, unschmelzbar; lösen sich in Phosphorsalz langsam mit Hinterlassung eines Kiesel-skelettes (Naumann-Zirkel). Ueber beryllhaltige Silikate vergl. Hautefeuille und Percey (C. r. 107. 786 bis 789).

**Berylliumnatriumsilikate.** Es wurden folgende Salze erhalten:





$3\text{BeO}(\text{Na}_2\text{O})_2$ . 20,67 bis 22,41  $\text{SiO}_2$ ,

$3\text{BeO}.\text{Na}_2\text{O}.5\text{SiO}_2$ ,

$3\text{BeO}.\text{Na}_2\text{O}.6\text{SiO}_2$  (Hautefeuille und Percey, C. r. 110. 344).

### Beryllium und Zinn.

**Berylliumchloridzinnchlorid**  $\text{BeCl}_2.\text{SnCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung siehe Atterberg (l. c.).

### Beryllium und Kalium.

**Kaliumberyllat**  $\text{Be}(\text{OK})_2$  entsteht beim Sättigen von alkoholischer Kalilauge mit  $\text{Be}(\text{OH})_2$  und Eindampfen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KOH}$  im Vakuum (Krüss und Moraht, B. 1890. 733). Seidenglänzende, schneeweiße, sehr hygroskopische Masse (Krüss und Moraht l. c.).

### Beryllium und Natrium.

**Natriumberyllat**  $\text{Be}(\text{OH})_2$  löst sich in Natronlauge (Schaffgotsch, Gmelin-Kraut l. c.).

Stavenhagen.

## Magnesium.

(Magnium, Talcium.)

Mg; AG. 23,94; W. 2.

Geschichtliches. N. Grew stellte zuerst das Magnesiumsulfat aus dem Wasser der Mineralquelle von Epsom dar und beschrieb es in seiner Schrift 1695: „De salis cathartici in aquis Epsomensibus et aliis contenti natura et usu“. Valentin 1707 und Slevogt erhielten aus den Mutterlaugen der Salpeterplantagen und in dem seit Ende des 17. Jahrh. als „Epsomsalt“ bekannten Bittersalz die Magnesia alba, die dann im Anfang des 18. Jahrh. als Heilmittel von Rom aus in den Handel kam. Lange Zeit wurde das Magnesiumoxyd oder die Magnesia mit dem Kalk verwechselt, erst in den Jahren 1722 bis 1759 wurde durch die Untersuchungen von Fr. Hoffmann, Black, Bergmann und Marggraf seine Verschiedenheit von diesem Körper nachgewiesen; nach ihrem Vorkommen im Bittersalz und Talk nannte man sie Bitter- oder Talkerde (Bergmann, Opusc. I. 365). 1808 versuchte Davy Magnesiumoxyd bei Weissglut mit Hülfe von K-Dampf zu reduzieren, da die Versuche, den elektrischen Strom zu verwenden, erfolglos geblieben waren. Es gelang dies nur in sehr unvollkommener Weise, erst 1830 vermochten Liebig und Bussy (J. de Chimie médic. 6. 141) aus dem Magnesiumchlorid das Metall nach der Wöhler'schen Aluminiummethode zu isoliren; Bunsen erhielt es 1852 auch auf elektrolytischem Wege.

Vorkommen. Im Mineralreiche sind die Verbindungen des Mg sehr verbreitet, die wichtigsten sind: der Magnesit  $\text{MgCO}_3$ , Dolomit  $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ , Kainit  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Carnallit  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , Kieserit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; ferner die Silikate: Tremolith  $(\text{MgCa})\text{SiO}_3$ , Amphibol, Amianth, Asbest, Strahlstein, Serpentin, Meerschaum, Talk, Speckstein. Auch viele andere Silikate enthalten Magnesia als wesentlichen Bestandtheil, wie Sapphirin, Stauroolith, Turmalin, Vesuvian, Granat, Melilith, Humit, Olivin, Pimelith, Cordierit, Sphenoklas, Villarsit etc.; als weniger wesentlich kommt Magnesia in den Glimmerarten, Augiten und Hornblenden vor. Periklas ist eisenoxydhaltige Magnesia, Brucit ist Magnesiumhydrat, Spinell



eine Verbindung von Magnesia mit Thonerde, Magnoferrit eine solche mit Eisenoxyd, Hydrotalkit eine Verbindung von Magnesia, Thonerde und  $\text{H}_2\text{O}$ , Pyaurit Magnesia, Eisenoxyd und  $\text{H}_2\text{O}$ . Borsaures Magnesium mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2$ , borsauere Calcium +  $\text{H}_2\text{O}$  oder borsauere Manganoxydul +  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten: Szaibelyit, Boracit, Hydroboracit und Sussexit. Struvit ist wasserhaltige phosphorsaure Ammoniakmagnesia; Lüneburgit Magnesiumphosphat und Borat; Wagnerit Magnesiumphosphat +  $\text{MgF}_2$ ; Hörnesit und Rösslerit  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; Berzeliit  $(\text{CaMgMn})_3(\text{AsO}_4)_2$ ; Blödit  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; Löweit  $2\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; Polyhalit  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; Tachhydrit  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ ; Nitromagnesit  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (?) und andere. In Mineralwässern, Soolquellen, im Seewasser sind Mg-Salze in grösseren Mengen enthalten; das  $\text{H}_2\text{O}$  des Todten Meeres enthält mehr  $\text{MgCl}_2$  als  $\text{NaCl}$ . In den Pflanzen, besonders in den Samen, und im Thierkörper, besonders im Blut, in der Milch und in den Knochen sind stets Mg-Verbindungen enthalten. Serpula filigrana, ein Röhrenwurm, enthält ziemlich bedeutende Mengen, bis 13,5%  $\text{MgCO}_3$  vom Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  (Gmelin-Kraut, Handb. 2. 421; Ladenburg, Handwörterb. 7. 1; Kopp, Geschichte der Chemie 4. 52; Roscoe-Schorlemmer 190; Forchhammer, Om Sövandets Bestand. 1859. Kopenhagen; Ljubawin, *Ж* 1892. 1. 389).

**Darstellung.** In der Technik. Durch Einwirkung starker elektrischer Ströme auf in geeigneten Gefässen befindliches, geschmolzenes Magnesiumchlorid oder Doppelchlorid (Bunsen, A. 82. 137; Graetzel, D. 26. 962). Bei der elektrolytischen Zersetzung einer Lsg. von 228 Thln.  $\text{MgSO}_4$  und 132 Thln.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in 39000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 69 bis 100° (Gerhard, Engl. P. Nr. 16691) oder von organischen Mg-Verbindungen (Rietz und Herold, D. 58. 136 und Andere). Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Metall wird durch Dest. in geeigneten Apparaten gereinigt (Muspratt, Hdb. d. techn. Ch. 3. Aufl. 4. 1054). Im Laboratorium. Erh.  $\text{MgCl}_2$  wird durch K-Dampf zerlegt (Bussy, J. Ch. méd. 6. 141; Liebig, P. A. 19. 137). Durch Reduktion von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ , Carnallit etc. beim Zusammenschmelzen mit Na unter Anwendung von  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{CaF}_2 + \text{NaCl}$  als Flussmittel (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 340; 101. 359, 632; J. pr. 71. 64; Ch. C. 1863. 993; J. 1863. 190; C. r. 44. 394; Wöhler, A. 101. 362; J. 1857. 149; Sonstädt, A. ch. [3] 67. 347; D. 170. 115; Matthiessen, Soc. 8. 107; J. 1855. 324; Schwarz, D. 169. 442; W. J. 1863. 5 bis 6; Tissier, C. r. 56. 848; J. pr. 90. 50; Reichardt, Jen. Z. 1. 499; J. 1864. 192; D. 176. 141; Hoyer, W. J. 1866. 1). Petitjean (Revue universelle 1868. Nr. 1 und 2. 177; D. 148. 371; J. 1858. 127) reduzierte Schwefelmagnesium mit Fe oder durch Glühen im Kohlenwasserstoffdampf. Bei der Einwirkung von K-Dämpfen auf in einem Platinrohr glühendes  $\text{MgO}$  und Behandeln des Rückstandes mit Hg (Davy). Ein inniges Gemisch von Magnesit, Kohle und Eisenoxyd wird bis auf starke Weissglut erh., dabei wird das durch Reduktion entstandene Mg verflüchtigt (Puettner, D.R.P. Nr. 31319). Beim Glühen von Ferrocyanmagnesium mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  soll sich Cyanmagnesiumcyanatrium bilden, aus dieser Verbindung wird dann Mg durch Glühen mit Zn isolirt (Lauterbronn, D.R.P. Nr. 39915).

Durch K reduziertes Metall ist durch den Gehalt an K dehnbarer als das reine Metall, das elektrolytisch reduzierte enthält oft etwas Al und Si und bei Anwendung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei der Darstellung auch Stickstoffmagnesium. Eine Reinigung des Metalls wird durch Umschmelzen mit  $\text{MgCl}_2$  allein oder mit einer Mischung von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaF}_2$  oder Chlornatriumkalium erreicht, vollkommen rein erhält man aber das Mg nur durch Dest. (Deville und Caron l. c.; Sonstädt, D. 169. 442; J. 1863. 737).

**Eigenschaften.** Silberweisses, glänzendes, hämmerbares, dehnbares Metall. SG. 1,75. S. 700 bis 800° (V. Meyer, B. 1887. 497). Sied. ca. 1100° (Ditte l. c. 1871. 73). Spez. Wärme 0,2499 (Regnault). Leitungsfähigkeit für Elektrizität 25,47 bei 17° (Ag 100 bei 0°), für Wärme 34,3 (Ag 100) (Lorenz, P. A. [2] 13. 422; Matthiessen, P. A. 103. 428; J. 1858. 108); Härte 3. Auf frischem Bruch bald schwach krystallin., grossblättrig, bald feinkörnig. An trockener Luft wenig veränderlich, oxydirt es sich an feuchter langsam; über seinen S. erh., bei dem es sich ähnlich dem Zn zu verflüchtigen beginnt, verbrennt es an der Luft mit glänzender bläulicher Flamme (Deville und Caron, A. ch. 67. 340; Ch. C. 1863. 993; J. 1863. 190; Wöhler, A. 178. 369; J. 1851. 938; Ditte, C. r. 73. 108; Cretier, Fr. 13. 2). Gleiches Verhalten zeigt sich, wenn das Metall in einem Cl-Strom oder in S-Dampf erh. wird, in überhitztem Wasserdampf verbrennt es ebenfalls (Kessler, B. 2. 369; J. 1869. 193).  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  werden bei Rothglut durch Mg zerlegt. In den eben genannten Gasen, ausgenommen  $\text{CO}$ , in  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  brennt das angezündete Metall weiter (Uhl, B. 1890. 2154; Kessler l. c.; Cretier l. c.; Wartha, B. 4. 94; J. 1871. 196). Mit As, N, P verbindet es sich bei höherer T. direkt. Mg wirkt in der Hitze sehr stark reduzierend, so dass die meisten Metalle (K, Na, Li, Rb, Ca, Sr, Ba, Be, Zn, Cd, Cu, Ag, Hg) aus ihren Carbonaten bezw. Oxyden mit Mg dargestellt werden können; bei Li, Ag und Hg verläuft die Reduktion mit explosionsartiger Heftigkeit (Winkler, B. 1890. 44, 120). In verd. Säuren unter Entwicklung von H lösl., alkalische Lsgn. zeigen keine Einwirkung (Maaek, Verhalten des Magnesiums und Aluminiums zu Salzlösungen. Göttingen 1862). Ausgekochtes, kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  ist ohne Einwirkung, kochendes wird langsam zersetzt (Bussy l. c.; Ditte, C. r. 73. 138). Nach Liebig und Bunsen wird  $\text{H}_2\text{O}$  überhaupt nicht zerlegt. In Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung eines Hydrates lösl. (Weltzien, A. 138. 132; J. 1866. 107). Aus den entsprechenden Salzen in neutraler, wässriger Lsg. fällt Mg Se, Te, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Tl, Cu, Ag, Mn, Fe, Co, Ni, Au, Pt, Pd (Maaek l. c.; Phipson, Proc. R. Soc. 13. 217; J. 1864. 192; Roussin, J. Pharm. [4] 3. 413; J. 1866. 170; Böttcher, J. 1869. 919; Ch. C. 1875. 306; J. d. physik. Ver. Frankfurt 1868. 69. 87; 1873. 74. 25; Commaille, C. r. 63. 556; J. 1866. 171; Scheibler, B. 3. 295; J. 1869. 918; Villiers und Borg, C. r. 116. 1524; B. 26. IV. 728). Kern macht (Ch. N. 32. 309; 33. 112, 236; Ch. C. 1876. 100, 322, 578) hiervon abweichende Angaben.

Das Spectrum des Mg beim Durchschlagen der Induktionsfunken durch  $\text{MgCl}_2$  weist drei grüne Linien auf (Wellenlänge 5183, 5172 und



5167 Milliontel Millimeter) und ist reich an violetten und ultravioletten Strahlen. Vogel (Spectralanalyse 144) konnte noch in einer Lsg., die 0,0016%  $\text{MgCl}_2$  enthielt, das Mg durch das Spectrum nachweisen. Chlorknallgas wird durch Magnesiumlicht entzündet, Chlorsilber in wenigen Sekunden dunkelblaugrau gefärbt etc. Schrötter (J. pr. 95. 190), Lallemant (Bl. [2] 3. 178), Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. 27. 132, 350, 494; 28. 352; 30. 93; 32. 189) beobachteten ausser den drei erwähnten Linien eine Linie im Blau neben mehreren schwächeren (Wellenlänge 4705) und eine im Indigo (Wellenlänge 4481). Ueber das Spectrum vergl. Bunsen und Kirchhoff, Thalén, Lecoq de Boisbaudran, ferner Soret (N. A. ph. nat. 42. 82; J. 1871. 172), Mascart (C. r. 69. 337), Cornu (C. r. 73. 332).

Die Mg-Salze der farblosen Säuren sind ungefärbt, die lösl. zeigen einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack und wirken abführend, die unlösl. werden mit Ausnahme der geglühten metaphosphorsäuren Verbindung und einiger mineralischen Mg-Verbindungen von HCl gelöst. Aus einer wässrigen Lsg. von Mg fällt:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{CaOH}$ , voluminöses  $\text{Mg(OH)}_2$ , in  $\text{NH}_3$ -Salzen und Säuren lösl.,  $\text{NH}_3$  nichts; eine sehr verd. Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  gibt mit  $\text{NH}_3$  eine Ausscheidung von  $\text{NH}_3$ -haltigem basischem Magnesiumsulfat (Karsten, Phil. d. Chem. 1843. 176, 178; Foucroy, Cr. A. 1792. 1. 451; Pribram, Pharm. Viertelj. 15. 194; J. 1866. 173). Schwefelnatrium und -kalium liefern je nach der Menge des angewandten Fällungsmittels einen Niederschlag von  $\text{Mg(OH)}_2$  oder  $\text{Mg(SH)}_2$  (Berzelius, Pelouze, A. ch. [4] 7. 174). Kalium- und Natriumkarbonat fällen  $\text{MgCO}_3$ , in einem Ueberschuss von Mg-Salz wie Alkalikarbonat lösl. (Rose, P. A. 34. 157; Longchamp, A. ch. 12. 255; Schindler, Mag. Pharm. 33. 29; Bineau, A. ch. [3] 51. 301; J. 1857. 85; Bietz, A. P. [2] 140. 193). Ammoniumkarbonat fällt kohlensaures Magnesium (Guibourt, J. Chim. méd. 1. 418). Calcium- und Baryumkarbonat zeigen keine Einwirkung (Rose, P. A. 83. 132). Vollständige Ausfällung erzielt man, wenn zu einer Mg-Lsg. Natriumphosphat und  $\text{NH}_3$  gegeben wird (Wollaston, Harting, J. pr. 22. 50); die Arsenate zeigen ein den Phosphaten analoges Verhalten, desgleichen selenige Säure und deren Alkalisalze (Hilger, Analyt. Z. 13. 132). Purpurinlsg. wird durch Mg-Salze roth gefärbt und zeigt dann ein charakteristisches Absorptionsspectrum (H. Vogel, B. 9. 1641; 10. 157, 374; v. Lepel, B. 9. 1845; 10. 159). Die Mg-Salze verlieren fast sämmtlich bei starkem Glühen ihre Säure, befeuchtet man den Glührückstand mit Kobaltsolution und glüht stark vor dem Löthrohr, so entsteht eine rosenrothe bis violette Färbung (Gmelin-Kraut 2. 430; Roscoë-Schorlemmer 2. 200). Die Mg-Salze mit flüchtigen Säuren liefern in der Borax- oder Phosphorsalzperle Krystallgebilde (Wunder, J. pr. [2] 1. 461).

Atomgewicht. Das AG. des zweierwerthigen Mg ist nach L. Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente. 1883) 23,94. Marchand und Scheerer (J. pr. 50. 385; J. 1850. 299), Marchand (J. pr. 56. 489), Dumas (A. ch. [3] 55. 187; J. 1859. 5) stellten die Zahlen 24,36 bis 24,92 auf. Ferner bestimmten das AG.: Jacquelin (A. ch. [3] 32. 195; J. 1851. 338), Bahr (J. pr. 56. 310),

Svanberg und Nordensfeld (J. pr. 45. 473), Scheerer (P. A. 69. 335; 70. 407; J. 1847/48. 396), Gay-Lussac (A. ch. 13. 308). Berzelius fand 24,235 und 24,465. Nach Marignac (A. ph. nat. [3] 10. 206; J. 1883. 42) 24,38 bis 24,37.

**Verwendung.** Die Eigenschaft des Mg, unter starker Lichtentwicklung zu verbrennen, sein Reichthum an chemisch wirksamen Strahlen findet für Signalf Feuer, sowie in der Photographie vielfache Verwendung. Man bringt das Metall zu dem Zweck in Bandform, das durch Auswalzen von Draht erhalten wird, oder in Pulverform. Ein Draht von 0,297 Durchmesser, an der Luft verbrennend, gibt so viel Licht wie 74 Stearinkerzen (10 Stück = 1 k); beim Verbrennen in O entwickelt 0,1 g Mg so viel Licht wie 110 Wachskerzen. Auf der See kann ein solches Licht auf 45 km Entfernung gesehen werden (Bunsen und Roscoë, P. A. 108. 266; Troost, P. A. 125. 664; J. 1865. 172). Im Sonnenlicht erzeugt verbrennendes Mg einen intensiven Schatten. In der Photographie wendet man Magnesiumlicht für durch Tageslicht schlecht zu beleuchtende Gegenstände an. Eine aus brennenden Mg-Drähten gebildete Scheibe, welche, von einem Punkte des Meeresniveaus gesehen, die scheinbare Grösse der Sonne zeigt, übt auf diesen Punkt dieselbe chemische Wirkung aus, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel 9° 35' über dem Horizont stehende Sonne (Bunsen-Roscoë l. c.; Heumann, A. 184. 227).

In der Feuerwerkerei, zur Darstellung von Fackeln etc. Zur Herstellung von gegossenen Gegenständen hat das Metall bis jetzt nur sehr beschränkte Verwendung finden können; in geschmolzenem Zustande ist es teigig, wenig beweglich und sehr schwer in Formen zu giessen; gegossene Barren bleiben hohl (Deville und Caron l. c.). H. N. Warren (Ch. N. 60. 187) hat darauf hingewiesen, dass das Mg seiner Reinheit halber zur Entwicklung von H beim Nachweis von As in toxikologischen Fällen im Marsh'schen Apparat sich vorzüglich eignet. Winkler (B. 1890. 44, 120) verwendet Mg zur Darstellung seltener Metalle, wie Li, Rb, Ca, Sr, Ba etc.

## Magnesium und Wasserstoff.

**Magnesiumwasserstoff.** Durch vierstündiges Erhitzen von 40 Thln. MgO und 24 Thln. Mg im H-Strom auf Rothglut; hellfarbige Masse, die schon mit kaltem H<sub>2</sub>O übelriechenden H entwickelt (Winkler, B. 1891. 1973).

## Magnesium und Sauerstoff.

**Magnesiumsuboxyd** entsteht beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch eine wässrige MgSO<sub>4</sub>- oder NaCl-Lsg. unter Anwendung von Magnesiumelektroden (Beetz, P. A. 127. 45; J. 1866. 172). Scheidet sich an der Anode als schwarzer Ueberzug aus, der



H<sub>2</sub>O unter Entwicklung von H und Bildung eines weissen Niederschlages zerlegt, in verd. Säuren, in wässriger MgSO<sub>4</sub>- und NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. lösl. (Beetz l. c.).

### Magnesiumoxyd.

Bittererde, Talkerde, Gebrannte Magnesia,  
Magnesia usta.

MgO; MG. 39,90; 100 Thle. enthalten 60 Mg, 40 O.

Vorkommen. Kommt mit einigen Proz. Fe in der Natur als Periklas in dunkelgrünen, durchscheinenden Octaëdern vor. Härte 6. SG. 3,674 (Scacchi und Damour). Von Black 1775 zuerst dargestellt, von Marggraf 1759 als verschieden von CaO erkannt.

Darstellung. Durch Glühen von in der Hitze zersetzbaren Mg-Salzen (Mohr, N. Repert. Pharm. 1. 53). Beim Einwirken von Kalk auf schmelzendes borsaures Magnesium (Ebelmann, C. r. 33. 525; J. 1851. 15). Durch starkes Glühen von MgSO<sub>4</sub> mit Alkalisulfaten (Debray, C. r. 52. 985; J. 1861. 8). Ueber Entstehung von künstlichem Periklas vergl. Otto und Kloos (B. 1891. 1480). In der Technik gewinnt man MgO durch Glühen von MgCO<sub>3</sub> (Mohr, N. Rep. Pharm. 1. 53), beim Zersetzen von geschmolzenem MgCl<sub>2</sub> mit Wasserdampf ( $\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ ) (Pelouze, C. r. 52. 1267; Solvay, Engl. P. 9. und 12. Januar 1877; Heinzerling und Schmidt, D.R.P. Nr. 41996; Konther, D.R.P. Nr. 41351 und Andere; vergl. auch Frank, Z. chem. Grossgew. 2. 396; Lunge, Sodaindustrie 2. 153). Closson (D.R.P. Nr. 11456) behandelt ein Gemisch von CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> mit gebranntem Dolomit ( $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{CaO} \cdot \text{MgO} = 2\text{CaCl}_2 + 2\text{MgO}$ ). Scheibler (D.R.P. Nr. 14936) entfernt aus dem gebrannten Dolomit den CaO durch Zuckerlsg. Scheibler (D.R.P. Nr. 16575) behandelt MgSO<sub>4</sub> mit gebranntem Dolomit (vergl. auch de Wilde, D.R.P. Nr. 50155; Eschelmann, Ch. J. 1889. 2, 25. 51; Ch. Z. 1889. 214).

Eigenschaften. Der Darstellungsweise entsprechend zeigt MgO sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Durchscheinende Kryst. mit Würfel- oder Octaëderflächen, sechseitige Blättchen (Ebelmen, C. r. 33. 525; J. 1851. 15; Daubrée, C. r. 39. 153; J. 1854. 9; Dumas, A. ch. [3] 55. 187; J. 1859. 5; vergl. auch Brügelmann, Fr. 29. 126 bis 129). Nach dem Glühen im HCl-Strom Tesseral-octaëder (Deville, C. r. 53. 199; J. 1861. 7; Debray, C. r. 52. 985; J. 1861. 8). Weisses, weiches, voluminöses Pulver, das nach sehr starkem Glühen krystallisch wird (H. Rose, P. A. 74. 437; J. 1847/48. 396). SG. schwankt von 3,20 bis 3,636 (Karsten, Richter, Rose, Ebelmen, Ditte, C. r. 73. 111, 191, 270, J. 1871. 74; Gmelin-Kraut 2. 427). Härte der von Ebelmen dargestellten krystallischen Modifikation 4. Auf die Löslichkeit in H<sub>2</sub>O und Säuren ist die Darstellungsweise gleichfalls von grossem Einfluss. Pulver-

förmiges  $\text{MgO}$  löst sich nach Fresenius in 55368 Thln. kaltem oder heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , nach Bunsen in 100000 bis 200000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . In Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  geht  $\text{MgO}$  langsam in  $\text{Mg(OH)}_2$  über und nimmt  $\text{CO}_2$  auf. In Säuren löslich. Bei Weissglut unschmelzbar und nicht flüchtig, im Knallgasgebläse theilweise schmelzbar (Tessié du Motay und Maréchal, Bl. [2] 10. 318; J. 1868. 941; Caron, C. r. 66. 850; Guyton-Morveau und Clarke, A. Phil. 17. 421; Davy). In elektrischen Flammenbogen flüchtig (Moissan, C. r. 116. 1429). Ueber die Flüchtigkeit von  $\text{MgO}$  vergl. Depretz (C. r. 28. 755; J. 1849. 35). Weissglühendes  $\text{MgO}$  besitzt dasselbe Lichtemissionsvermögen wie brennendes  $\text{Mg}$  (Caron, C. r. 66. 850; J. 1868. 941, 978; Tessié du Motay l. c.; v. Hofmann, Bericht üb. d. Entw. d. chem. Industrie. 1875. 553). Zeigt auf nassem, rothem Lackmuspapiere alkalische Reaktion und ist ohne Geruch und Geschmack (vergl. auch Marignac, N. A. ph. nat. 42. 209; J. 1871. 75, Gmelin-Kraut l. c.).

Verwendung. Arzneimittel, Gegengift bei Vergiftungen mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; zur Anfertigung von Leuchtstiften (Caron, l. c.), als Material für feuerfeste Tiegel, zur Herstellung von hydraulischem Mörtel, Sorel'schem Magnesiacement (D. 185. 292), im Ammoniaksodaverfahren, im Weldon'schen Magnesiachlorverfahren (Lunge, Sodaindustrie 2. 833), zur Scheidung des Rübenzuckersaftes, in der Bessemerstahlfabrikation, zum Reinigen von Wasser, zur Herstellung künstlicher Steine (Terp, D.R.P. Nr. 65407; Lotz, D.R.P. Nr. 66103) etc.

### Magnesiumhydroxyd.

#### M a g n e s i a h y d r a t.

$\text{Mg(OH)}_2$ ; MG. 57,86; 100 Thle. enthalten 68,96  $\text{MgO}$ , 31,04  $\text{H}_2\text{O}$ .

Vorkommen. In der Natur als Brucit und Nematolith mit 69%  $\text{MgO}$  und 31%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellung. Man behandelt  $\text{MgO}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und trocknet bei  $100^\circ$  (Rose, P. A. 86. 283). Durch Fällen von  $\text{Mg}$ -Lsg. mit überschüssigem  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  (Gmelin-Kraut 2. 429).

Eigenschaften. Aus  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{Mg(NO}_3)_2$  erhaltenes  $\text{MgO}$  liefert  $\text{Mg(OH)}_2$ , welches unter  $\text{H}_2\text{O}$  zur festen, krystallischen Masse wird, die an der Luft  $\text{CO}_2$  anzieht; das aus Magnesia alba erhaltene Produkt bildet ein weisses, weiches Pulver (Deville, C. r. 61. 975; J. 1865. 174; Knapp, D. 202. 513; W. J. 1872. 429; Schwarz, D. 186. 25; J. 1867. 915; Ditte, C. r. 73. 111, 191, 270; J. 1871. 74). Der Brucit ist rhomboëdrisch, der Nematolith bildet asbestähnliche, zartfaserige, weisse bis bläuliche, seidenglänzende Aggregate (Naumann l. c.; Dana's Syst. 5. Aufl. 175; Kennigott, J. pr. 101. 1). Beim Trocknen bei  $100^\circ$  geht das pulverförmige  $\text{Mg(OH)}_2$  in eine halbdurchsichtige, spröde Masse über (Gmelin-Kraut 2. 429). In 55368 Thln. kaltem oder heissem  $\text{H}_2\text{O}$  löslich (Fresenius, A. 59. 117),



nach Fyfe (Edinb. Phil. J. 5. 305) in 55142 Thln.  $H_2O$  von  $15^\circ$  und 36000 Thln. kochendem  $H_2O$  lösl., nach Henry (J. Ph. 13. 2) vermehrt die Gegenwart von Alkali-, besonders von Ammoniumsalzen die Löslichkeit beträchtlich, vergl. auch Pribram (Pharm. Viertelj. 15. 194). Reagirt alkalisch, ist in verd. Säuren lösl. und zersetzt sich bei schwachem Glühen in  $MgO$  und  $H_2O$  (Gmelin-Kraut l. c., Berzelius).

In  $H_2O$  lösliche  $Mg(OH)_2$ . Wasserstoffsuperoxyd löst  $Mg$  (Weltzien, A. 138. 132; J. 1866. 107). Stark alkalisch reagierende, in  $H_2O$  lösl., weisse Masse (Weltzien l. c.).

## Magnesium und Chlor.

### Magnesiumchlorid.

#### Chlormagnesium.

$MgCl_2$ ; MG. 94,68; 100 Thle. enthalten 25,29  $Mg$ , 74,71  $Cl$ .

Vorkommen. Mit  $KCl$  als Carnallit, mit  $CaCl_2$  als Tachhydrit, gelöst in Meerwasser, in Salzseen, Mineralquellen.

Darstellung. Man verbrennt  $Mg$  in  $Cl$  (Liebig, Bunsen, Wauklyn und Chapmann, Ch. Soc. Ind. [2] 4. 141; J. 1866. 169). Beim Behandeln von glühender Magnesia mit  $Cl$  (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 143; R. Weber, P. A. 112. 619; J. 1861. 147) oder eines Gemisches von  $MgO$  und Kohle mit  $Cl$  (Bussy, Chim. méd. 6. 142). Durch Entwässern von wasserhaltigem  $MgCl_2$  mit trockenem  $HCl$ -Gas (Sonstädt, D. 169. 442; J. 1863. 737). Hat sich aus der  $MgCl_2$  beim Erwärmen einmal  $MgO$  gebildet, so geht letzteres durch  $HCl$  nur sehr schwer wieder in  $MgCl_2$  über (Dumas, A. ch. [3] 55. 187; J. 1873. 260). Man glüht  $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$  (Döbereiner, Schw. 28. 90; Liebig, Bunsen, A. 82. 137; J. 1852. 362; Berzelius). Beim Erhitzen von Schwefelmagnesium in  $HCl$ -Gas (Curie, Ch. N. 28. 307; J. 1873. 260). Darstellung von wasserfreiem  $MgCl_2$  Hempel (B. 1888. 897).

In der Technik gibt man zu einer heissen Lsg. von  $MgCl_2 + 6H_2O$  ca. 50%  $MgCl_2$ . Beim Abkühlen entsteht eine feste Masse, die in Stücke gebrochen und in einem geeigneten Apparat auf 300 bis  $400^\circ$  erh. wird, dabei schmilzt das Salz weder, noch gibt es  $HCl$  ab; um die letzten Spuren von  $H_2O$  zu entfernen, kommt noch ein durch  $H_2SO_4$  und  $CaCl_2$  getrockneter, ca.  $350^\circ$  warmer Luftstrom in Anwendung (Solvay, D.R.P. Nr. 51084).

Eigenschaften. Grosse, perlgänzende, biegsame Krystallblätter (Gay-Lussac, Thénard, Dumas l. c.), die sich bei Rothglut im  $H$ -Strom dest. lassen (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 340; J. 1863. 190) und scharf bitter schmecken. In trockener Luft lässt es sich ohne Zersetzung glühen (Gay-Lussac und Thénard, H. Kuhnheim, Dissert. Göttingen 1861; J. 1861. 149). Nach

Grimschaw (Ch. Soc. Ind. 9. 472) verlor  $\text{MgCl}_2$  beim Erhitzen auf  $165^\circ$  im Luftbade bis 40% seines Cl-Gehaltes, vergl. Heumann (A. 184. 227). Wasserdampf zersetzt glühendes  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{MgO}$  und  $\text{HCl}$ :  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{MgO}$ . Hierauf beruht die technische Darstellung von  $\text{HCl}$  bezw.  $\text{Cl}$  und  $\text{MgO}$ ; ferner folgt hieraus, dass auch ein unbedeutender Gehalt von  $\text{MgCl}_2$  in Dampfkesselspeisewässern durchaus zu vermeiden ist. Beim Glühen mit  $\text{KClO}_3$  wird  $\text{MgCl}_2$  zersetzt (Döbereiner, N. Br. Arch. 13. 155).

**$\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$** ; MG. 202,44 mit 46,77  $\text{MgCl}_2$ , 53,23  $\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung. Behandeln von  $\text{MgCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei starke Erhitzung eintritt. Behandeln von  $\text{Mg}$  oder *Magnesia alba* mit verd.  $\text{HCl}$  und Eindampfen (Gmelin-Kraut 2. 467). In der Technik durch Eindampfen der letzten Mutterlaugen von der  $\text{KCl}$ -Fabrikation auf  $40^\circ$  Bé. und Auskrystallisiren. Das so erhaltene Chlorid wird geschmolzen und hierdurch zum Theil entwässert in den Handel gebracht (Kaliwerk in Aschersleben, D.R.P. Nr. 32338). Als Nebenprodukt beim Weldon-Regenerationsverfahren, wenn der gewöhnlich angewendete Kalk durch  $\text{MgO}$  ersetzt wird (Lunge, Sodaindustrie 2. 835), beim Solvay'schen Ammoniak-sodaverfahren, wenn das nöthige  $\text{NH}_3$  aus den  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsgn. statt mit  $\text{CaO}$  mit  $\text{MgO}$  entwickelt wird (A. Reychler, D.R.P. Nr. 51450). Verschiedene andere Verfahren sind auf diesem Gebiete versucht und auch zum Theil in Anwendung gebracht worden, besonders in den Fabriken von Péchiney, Schlösing, Solvay, Weldon und Anderen (Ladenburg, Handwb. 7. 10).

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, prismatische, monokline Kryst. von scharf bitterem Geschmack (Marignac, A. Min. [5] 9. 3; J. 1856. 336), verlieren bei  $105^\circ$  schon  $\text{HCl}$ , sind bei  $119^\circ$  vollkommen geschmolzen (Brandes, Br. Arch. 12. 195). Durch Erhitzen kann das Salz nicht entwässert werden, weil dabei Zersetzung in  $\text{MgO}$  bezw. Magnesiumoxychlorid und  $\text{HCl}$  erfolgt; die Entwässerung gelingt nur durch Erhitzen von  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; Lsgn. verlieren erst  $\text{HCl}$ , wenn auf 1 Mol.  $\text{MgCl}_2$  weniger als 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden sind (Casaseca, C. r. 37. 350; J. 1853. 339). Die Lsg. von  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Einleiten von  $\text{HCl}$  gefällt (Margueritte, C. r. 43. 50; J. 1856. 113). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. etwas lösl. SG. 1,558. Wärmetönung nach Thomsen fest = +151,0, gelöst = +187,0.

SG. wässriger Lsgn. von  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  bei  $24^\circ$  (Schiff).

Proz.	SG.	Proz.	SG.	Proz.	SG.	Proz.	SG.
2	1,0096	20	1,0698	38	1,1364	56	1,2083
4	1,0138	22	1,0770	40	1,1441	58	1,2167
6	1,0207	24	1,0842	42	1,1519	60	1,2252
8	1,0276	26	1,0915	44	1,1598	64	1,2425
10	1,0345	28	1,0988	46	1,1677	68	1,2602
12	1,0415	30	1,1062	48	1,1756	70	1,2692
14	1,0485	32	1,1137	50	1,1836	74	1,2875
16	1,0556	34	1,1212	52	1,1918	78	1,3063
18	1,0627	36	1,1288	54	1,2000	80	1,3159



Verwendung. Zur Darstellung von Mg, zur Appretur von Baumwollenzeug, zur Herstellung von Desinfektionsmassen.

**Magnesiumzinnchlorid**, Chlorzinnmagnesium  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{SnCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man konz. das Lösungsgemisch von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  durch Eindampfen bei 45 bis 50° und kühlt sehr langsam ab (Jørgensen, Danske Vid. Selsk. Skr. [5] 6. 1865; Lewy, A. ch. [3] 16. 308). Gut ausgebildete, sehr zerfliessliche Rhomboëder (de la Prevostaye); verlieren bei 100°  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4$ . SG. 2,08 (Jørgensen l. c.).

**Magnesiumchloridzinnchlorür**. Man dampft die durch Uebersättigen von wässerigem Zinnchlorür mit  $\text{MgO}$  bis zum Wiederauflösen des ausgeschiedenen Zinnoxidulhydrates erhaltene Flüss. im Vakuum ein (Berzelius, Schw. 6. 284; A. ch. 5. 141; Neues Journ. der Pharm. von Tromsdorff 2. 359). Zerfliessliche Kryst. (Berzelius).

**Magnesiumkaliumchlorid**, Chlormagnesiumchlorkalium  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Bildet als Carnallit den Hauptbestandtheil der Stassfurter Abraumsalze, mit 26,8  $\text{KCl}$ , 34,2  $\text{MgCl}_2$ , 39,0  $\text{H}_2\text{O}$ , doch ist meist etwas K durch Na ersetzt (H. Rose, v. Oesten, Siewert, Reichardt), findet sich in den Mutterlaugen des Seewassers (Merlé, Bl. [2] 10. 63; J. 1868. 929) und verschiedener Soolen (Liebig, Kastn. 9. 316; Schroeker, Z. f. ges. Naturw. 19. 160; J. 1862. 767). Beim Krystallisiren eines konz., molekularen Lösungsgemisches beider Chloride (Ladenburg, Hwtb. 7. 11).

Carnallit ist in reinem Zustande farblos, wasserhell bis milchweiss — meist jedoch durch Eisenglimmer roth gefärbt — und kryst. nach Rammelsberg (Krystallogr. Ch. 204) in hexagonalen, nach Marignac (C. r. 155. 650) in rhombischen Formen. Das künstlich dargestellte Salz bildet rhombische Kryst. von hexagonalem Habitus (Marignac, A. Min. [5] 12. 3). An der Luft leicht zerfliesslich (Liebig; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von 18,75° lösen 64,5 Thle. Carnallit; 20 Thle. in 80 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst erniedrigen die T. um 1,75° (Bischof); bei der Auflösung in  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt Zersetzung in die Bestandtheile. Alk. löst  $\text{MgCl}_2$  und lässt  $\text{KCl}$  zurück. SG. 1,60 (Bischof), 1,618 (Reichardt). Ueber die Zusammensetzung des Carnallits vergl. Oesten (P. A. 98. 161; J. 1856. 884), Siewert (Z. f. ges. Naturw. 19. 160; J. 1862. 767), Hammerbacher (A. 176. 82), Göbel (J. pr. 97. 6; J. 1865. 912).

Carnallit wird auf  $\text{KCl}$  und  $\text{MgCl}_2$  verarbeitet (Becker, W. J. 1871. 279; Schrader, Z. Ver. deutsch. Ing. 1862. 347; W. J. 1862. 219; Mohr, D. 178. 164; W. J. 1864. 196; Frank, W. J. 1864. 196; Michels l. c. 1865. 281; Z. Ver. deutsch. Ing. 12. 569; W. J. 1868. 276; Fuchs l. c. 18. 65, 290; Bl. soc. d'encour. 1865. 146, 209; Joulin, Bl. [2] 3. 323, 401; 4. 329; 6. 98, 177, 355; Stromeier, Mitth. Hannöv. Gewerbever. 1866. 186; W. J. 1866. 210).

**Magnesiumoxydnatriumchlorid**.  $\text{MgO}$  löst sich in einer  $\text{NaCl}$ -Lsg. (Karsten, Salinenkunde Berlin 1847. 2. 50, 280; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 492).

**Magnesiumnatriumchlorid**, Chlormagnesiumchlornatrium  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  (?) vergl. Poggiale (C. r. 20. 1180; A. 56. 243); Karsten (Salinenkunde 1847. 2. 296); Balard (J. pr. 35. 331);

Schrader (A. 123. 265; J. 1862. 79); Reinsch (N. Jahrb. Pharm. 18. 306; W. J. 1862. 223).

**Magnesiumammoniumchlorid**, Chlormagnesiumchlorammonium  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{NH}_4)\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man löst  $\text{MgO}$  in einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (v. Hauer, J. pr. 63. 434; J. 1854. 326). Behandelt man eine  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ , so wird die Hälfte des  $\text{MgCl}_2$  als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ausgefällt, während das Doppelsalz in Lsg. bleibt (Pfaff, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 480; Pribram, Pharm. Viertelj. 15. 194; vergl. dagegen Hautz, A. 66. 280; J. 1847/48. 392; Fourcroy, Cr. A. 1792. 1. 451). Aus dem Lösungsgemisch der einfachen Salze (Fourcroy, v. Hauer, Hautz). Farblose, durchsichtige, rhombische Prismen (Hautz); nach v. Hauer Würfel oder Säulen (Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 150). Besitzen bitteren Geschmack (Fourcroy); verlieren beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , zerfließen an der Luft und sind in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. SG. 1,456 (Büdeker, Gmelin-Kraut l. c.).

**Magnesiumchloridammoniak**  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{MgCl}_2$  in einer  $\text{NH}_3$ -Atm. auf ca.  $1000^\circ$  und Verdichten der sich bildenden Dämpfe (Clark, A. 78. 369; J. 1851. 339). Weisse, lockere Masse (Clark; vergl. auch Isambert, C. r. 66. 1259; J. 1868. 182).

**Magnesiumcalciumchlorid**, Chlormagnesiumchlorcalcium  $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  kommt als Tachhydrit in den Stassfurter Abraumsalzen vor. Kryst. rhomboëdrisch (Naumann-Zirkel, Miner. 12. Aufl. 433) und bildet gewöhnlich amorphe, gelbe, durchscheinende Massen, die an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  anziehen und zerfließen. 100  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18,75^\circ$  lösen 160,3; bei Lsg. von 20 Tachhydrit in 80  $\text{H}_2\text{O}$  steigt die T. von  $18,75^\circ$  auf  $26,5^\circ$  (Bischof). SG. 1,671 (Rammelsberg, P. A. 98. 261; J. 1856. 885).

**Magnesiumoxychloride**.  $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{MgO} + 13\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer ammoniakalischen  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. aus (W. C. Davis, Ch. N. 25. 258; J. 1872. 239). Weisser, krystallinischer Absatz (Davis).

$\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{MgO} + 18\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erwärmen von 30 g  $\text{MgO}$  mit 1500 g  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Umschütteln auf dem Wasserbade und Abschluss von  $\text{CO}_2$ , Auswaschen des überschüssigen  $\text{MgCl}_2$  und Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Krause, A. 165. 38; J. 1873. 257). Weisse Nadeln, die feucht leicht von  $\text{CO}_2$  zersetzt werden (Krause l. c.).

$\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{MgO} + 14\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Trocknen von  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{MgO} + 18\text{H}_2\text{O}$  bei  $110^\circ$  (Krause l. c.). Weisse Nadeln (Krause l. c.).

Eine Verbindung, die vermuthlich aus verschiedenen Oxychloriden besteht, wird erhalten, wenn man stark geglühte  $\text{MgO}$  mit einer konz. Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  anrührt. Der Luft ausgesetzt, zeigte es nach sechs Monaten die folgende Zusammensetzung:  $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{MgO} + 17\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{Mg} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{cases} \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Sorel, C. r. 65. 102; J. 1867. 915).

Nicht erhärtet, eine weiche, plastische, nach dem Erhärten eine steinharte Masse, die sich poliren lässt; SG. 1,16 bis 1,26 (Sorel l. c.). Verliert beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ ; längeres Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht  $\text{MgCl}_2$ , während  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als harte, dem Brucit ähnliche, aber nicht krystallinische Masse zurückbleibt (Bender, A. 159. 341).



Verwendung. Mit dem zwanzigfachen Gewicht Sand vermischt als Cement (Sorel l. c.).

**Magnesiumchloridphosphoroxchlorid**  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{POCl}_2$ . Man erh.  $\text{MgCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{POCl}_2$  auf  $100^\circ$  oder höher (?) (Casselmann, A. 98. 223; J. 1856. 282). Geruchloses Pulver, das durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Selbsterhitzung in  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{POCl}_3$  zerlegt wird (Casselmann).

**Magnesiumchloridjodchlorid**  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{JCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Man löst Magnesiumjodat in konz.  $\text{HCl}$ , leitet bis zur Sättigung  $\text{HCl}$  ein und setzt die erhaltene Flüss. der Wirkung einer Kältemischung aus; beim Sättigen einer konz. Lsg. von  $\text{MgJ}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Cl}$ ; beim Vermischen von Jodtrichlorid mit  $\text{MgCl}_2$  (Filhol, J. Pharm. 25. 442). Goldgelbe, glänzende, lange, zerfliessliche, rhombische Säulen, die sich leicht zersetzen (Filhol l. c.).

**Magnesiumhypochlorit**  $\text{Mg}(\text{ClO})_2$  (?) entsteht durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , in dem  $\text{MgO}$  suspendirt ist, neben  $\text{MgCl}_2$  (Grouvelle, A. ch. 17. 37; Schw. 33. 428; Gmelin-Kraut 2. 469; vergl. auch Lunge und Landolt, W. J. 8. 90). Durch Zersetzung einer Chloralkalgs. mit  $\text{MgSO}_4$  (Bolley und Jokisch, D. 182. 79; J. 1866. 855). Beim Auflösen von  $\text{MgO}$  in wässriger unterchloriger Säure (Balard, Gmelin-Kraut l. c.). Eine nach beschriebenen Methoden erhaltene Lsg. zersetzt sich allmählich in Chlorid und Chlorat und kann als mild wirkendes Bleichmittel verwendet werden (Bolley, J. pr. 99. 329).

**Magnesiumchlorat**  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Wechselzersetzung von Baryumchlorat mit Magnesiumsulfat (Wächter, J. pr. 30. 325; Berzelius, J. 24. 165). Beim Behandeln einer kochenden wässrigen Lsg. von  $\text{KClO}_3$  mit Kieselfluormagnesium (Berzelius). Sehr zerfliessliche, blätterige Kryst., die bei schnellem Erhitzen bei  $120^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{MgO}$  hinterlassen. S. bei  $40^\circ$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Wächter, Berzelius).

**Magnesiumperchlorat**  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  entsteht beim Behandeln von  $\text{MgO}$  mit Ueberchlorsäure (Serullas, A. ch. 45. 270; J. chim. méd. 7. 97; P. A. 21. 164). Lange, zerfliessliche Säulen, in Alk. lösl. (Serullas).

## Magnesium und Brom.

**Magnesiumbromid**, Brommagnesium  $\text{MgBr}_2$ ; MG. 183,46; mit 13,05 Mg, 86,95 Br. Vorkommen in geringen Mengen im Meerwasser, in den Abraumsalzen von Stassfurt und in vielen Soolen; entsteht durch Behandeln eines glühenden Gemenges von  $\text{MgO}$  und Kohle mit  $\text{Br}$ -Dampf (Löwig). Weisse, krystallinische Masse, die bei Rothglut schmilzt, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Br}$ , mit verd.  $\text{HBr}$  liefert und sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Erwärmung löst (Löwig, Serullas, J. chim. méd. 8. 4; P. A. 24. 343).

$\text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten beim Lösen von  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë, Löwig, Serullas l. c.), bei vorsichtiger Konzentration

einer Lsg. von  $\text{MgO}$  in  $\text{HBr}$  (Rammelsberg, P. A. 55. 239; Klein, A. 128. 238; J. 1863. 155). Sehr zerfliessliche Kryst., die beim Erhitzen in  $\text{MgO}$  und  $\text{HBr}$  zerfallen; wässrige Lsgn. entwickeln beim Erwärmen  $\text{HBr}$  (Löwig, Balard, Gmelin-Kraut 2. 466). SG. der Lsgn. in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $19,5^\circ$ :

Proz. $\text{MgBr}_2$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
SG.	1,043	1,087	1,137	1,191	1,247	1,310	1,377	1,451	1,535	1,625

(Gerlach, Fr. 8. 285; Kremers, P. A. 108. 118).

Verwendung. Aus den Abraumsalzen von Stassfurt gewonnenes  $\text{MgBr}_2$  bildet das Rohmaterial für die Darstellung von  $\text{Br}$ .

**Magnesiumkaliumbromid, Brommagnesiumbromkalium.  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Man behandelt eine ges. Lsg. von  $\text{MgBr}_2$  mit fein vertheiltem  $\text{KBr}$  und saugt das gebildete Salz schnell ab, oder man fügt zu einer konz. Lsg. von 12 Thln.  $\text{MgBr}_2$  eine Lsg. von 1 Thl.  $\text{KBr}$  in möglichst wenig kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; in letzterem Falle ist das Salz von beigemengtem  $\text{KBr}$  nicht zu trennen (Feit, J. pr. 39. 373 bis 376). Federartig verzweigte Kryst. (Feit).

$\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{KBr} + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einem Lösungsgemisch beider Salze aus (Löwig, Rep. Pharm. [Buchner] 29. 261). Durchsichtige, rhombische Säulen, die luftbeständig sind und einen dem Borax ähnlichen Geschmack besitzen. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. unter Zersetzung in die Bestandtheile, Alk. löst nur  $\text{MgBr}_2$ ; schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser (Löwig). Feit (l. c.) konnte das eben beschriebene Salz nicht erhalten.

**Magnesiumhypobromit** entsteht beim Schütteln von in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltem  $\text{MgO}$  mit  $\text{Br}$  (Löwig). Gelbliche Flüss., wirkt bleichend (Balard, Gmelin-Kraut 2. 466).

**Magnesiumbromat  $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Man löst  $\text{MgO}$  oder Magnesiumkarbonat in wässriger Bromsäure (Löwig). Durch Behandeln von Magnesiumfluorsilikat mit  $\text{KBrO}_3$  (Rammelsberg, P. A. 52. 89). Unregelmässige Octaëder, die an der Luft verwittern, beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzen, bei  $200^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren und sich bei höherer T. in  $\text{MgO}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{O}$  zersetzen. SG. 2,289 (Topsoë). In 1,4 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Rammelsberg l. c.).

## Magnesium und Jod.

**Magnesiumjodid, Jodmagnesium** kommt in geringen Mengen im Meerwasser und in vielen Soolen vor. Bildet sich beim Verbrennen von  $\text{Mg}$  in J-Dampf (Bunsen). Durch Auflösen von  $\text{MgO}$  in  $\text{HJ}$  und Konzentration der Lsg. (Ladenburg, Handwb. 7. 12; Roscoe-Schorlemmer 2. 195). Sehr zerfliessliche Kryst., die sich bei stärkerem Erhitzen in  $\text{MgO}$  und  $\text{J}$  zersetzen. SG. der Lsgn. in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $19,5^\circ$ :



Proz. $\text{MgJ}_2$	5	10	15	20	25	30	35
SG.	1,043	1,088	1,139	1,194	1,254	1,32	1,395
Proz. $\text{MgJ}_2$	40	45	50	55	60		
SG.	1,474	1,568	1,668	1,78	1,915		

(Gerlach, Fr. 8. 285; Kremer, P. A. 111. 62).

**Magnesiumhypoiodid**  $\text{Mg}(\text{JO})_2$  (?). Man behandelt  $\text{MgO}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{J}$ , wobei rothe Flocken gefällt werden, während wenig Magnesiumjodat und  $\text{MgJ}_2$  in Lsg. bleiben (Gay-Lussac, vergl. Gmelin-Kraut 2. 464). Brauner Niederschlag, der sich beim Erhitzen in  $\text{MgO}$  und  $\text{J}$ , beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{MgO}$  und  $\text{MgJ}_2$  zersetzt (Gay-Lussac).

**Magnesiumjodat**  $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von  $\text{MgO}$  oder Magnesiumkarbonat in wässriger Jodsäure (Millon, A. ch. [3] 9. 422). Beim Behandeln von Magnesiumnitrat mit einem Alkalijodat (Ditte, Recherches sur l'acide jodique. Paris 1870. 69). Stark glänzende, gut ausgebildete, monokline Kryst. (Marignac, A. Min. [5] 12. 71; J. 1857. 127), die einen Theil des  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $150^\circ$  (Marignac), den letzten Rest erst bei  $210^\circ$  (Ditte) verlieren. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in  $\text{MgO}$ ,  $\text{J}$  und  $\text{O}$ ; in 9,43 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  und in 3,04 Thln. von  $100^\circ$  lösl., aus einer solchen Lsg. scheidet  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Magnesiumsulfat und Jodsäure aus (Ditte).

$\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Erwärmen des vierfach gewässerten Salzes (Millon l. c.).

**Monomagnesiumperjodat**, Magnesiummetahyperjodat  $\text{Mg}(\text{JO}_4)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von Magnesiumkarbonat in überschüssiger Ueberjodsäure neben  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg l. c.). In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. Kryst., deren Lsg. sauer reagirt (Rammelsberg l. c.).

**Dimagnesiumperjodat**, Magnesiumdimesohyperjodat  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man löst Magnesiumkarbonat in wässriger Ueberjodsäure und trocknet die erh. Kryst. bei  $100^\circ$  (Langlois, A. ch. [3] 24. 268; J. 1852. 345). Prismatische Kryst., die sich beim Glühen unter Rücklassung von  $\text{MgO}$  zersetzen (Langlois).

$\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten wie das eben beschriebene Salz, nur unterbleibt das Trocknen bei  $100^\circ$  (Langlois l. c.).

$\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 15\text{H}_2\text{O}$  bildet sich neben dem eben angeführten Salz beim Behandeln von Magnesiumkarbonat mit Ueberjodsäure. Beim Behandeln von Magnesiumsulfat mit Natriumperjodat und beim Lösen von Tetramagnesiumperjodat (siehe unten) in wässriger Ueberjodsäure (Rammelsberg, P. A. 134. 499; J. 1868. 162). Kleine Prismen, die bei  $200^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren.

**Tetramagnesiumperjodat**, Magnesiumdihyperjodat  $\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man neutralisirt wässrige Ueberjodsäure nahezu mit Magnesiumkarbonat, lässt kryst. und entfernt das gleichzeitig gebildete Perjodat durch Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg l. c.). Krystallisches Pulver, das bei  $200^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verliert (Rammelsberg l. c.).

$\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$  kann durch Neutralisiren der bei der Darstellung des Magnesiumperjodates  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 15\text{H}_2\text{O}$  aus Magnesium-

sulfat gewonnenen Mutterlauge mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Trocknen des erhaltenen Niederschlages gewonnen werden (Rammelsberg l. c.). Amorphe, harte Masse, die bei  $200^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und beim Glühen in  $\text{MgO}$  und  $\text{MgJ}_2$  zerfällt (Rammelsberg l. c.).

**Magnesiumkaliumperjodat**  $\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 2\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_8$ . Entsteht beim Digeriren von Dimagnesiumperjodat  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$  mit Tetrakaliumperjodat  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$  nach:  $2\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + \text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 = \text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 2\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_8$ . Beim Fälln einer  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$  nach:  $4\text{MgSO}_4 + 3\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 = \text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 2\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_8 + 4\text{K}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 134. 503). Krystallin. Niederschlag, aus dem  $\text{H}_2\text{O}$  Kaliummetaperjodat und freie Perjodsäure aufnimmt, während der Rückstand basisches Magnesiumperjodat und Kaliummetaperjodat enthält (Rammelsberg l. c.).

**Magnesiumammoniumperjodat**  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{JO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fälln einer Lsg. von Dimagnesiumperjodat mit  $\text{NH}_3$  erhalten (Rammelsberg, P. A. 134. 510; J. 1868. 162).

## Magnesium und Fluor.

**Magnesiumfluorid**, Fluormagnesium  $\text{MgF}_2$ ; MG. 62,06; mit 38,58 Mg, 61,42 Fl; kommt in kleinen, tetragonalen, durchscheinenden Kryst. als Sellaït vor. SG. 2,972; Härte 4 (Strüver, J. Min. 1869. 370; J. 1868. 1020). Wird erhalten beim Behandeln von Magnesiumkarbonat mit  $\text{HFl}$ ; durch Fälln von  $\text{MgSO}_4$  mit  $\text{KFl}$  (Berzelius). Beim Schmelzen von  $4\text{NaFl}$  mit  $\text{MgCl}_2$  (Röder, Ueber Fluorverbindungen. Göttingen 1863. 17). Durch Erhitzen von  $\text{MgCl}_2$  mit  $\text{CaF}_2$ , Auslaugen der erkalteten Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{HCl}$  (Feldmann, D.R.P. Nr. 41717). Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, das durch Umschmelzen mit  $\text{NaCl}$  in Kryst. von der Form des Sellaït erhalten wird. Nach der Röder'schen Methode erhält man sehr harte lange, dünne, vierseitige Nadeln. Bei der Schmelzhitze des Gusseisens schmilzt die amorphe Modifikation und erstarrt zu glänzenden Krystallblättchen (Cossa, Kryst. Z. 1. 207). Beim Erhitzen zeigen die Kryst. Fluorescenz und leuchten nach vorheriger Beleuchtung mit elektrischem Licht in violetttem Glanz. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in Säuren kaum lösl., auch nicht in  $\text{HFl}$  (Gay-Lussac, Thénard, Berzelius; P. 1. 22). Durch Doppelzersetzung aus  $\text{MgSO}_4$  dargestellt in  $\text{NH}_3$  und Mg-Salzen lösl. Die kryst. Modifikation wird nur durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erwärmen zersetzt (Cossa l. c.); durch Glühen mit Kalk wird keine Zersetzung erzielt (Tissier, C. r. 56. 848; J. 1863. 158).

Verwendung. In der Sodafabrikation nach Weldon (D. 182. 228; W. J. 1866. 127) und in der Glasfabrikation.

**Magnesiumzinnfluorid**, Fluorzinnmagnesium  $\text{MgF}_2 \cdot \text{SnF}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln von  $\text{MgCl}_2$  mit  $2\text{KFl} \cdot \text{SnF}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. Min. [5] 15. 256; J. 1859. 112). Luftbeständige, hexagonale und zwar rhomboëdrisch-hemiëdrische Kryst. (Marignac).



**Magnesiumnatriumfluorid**  $\text{MgF}_2 \cdot \text{NaF}$  wird beim Kochen von  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{MgO} + 3\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgF}_2 \cdot \text{NaF} + 2\text{NaOH}$ ) (Tissier, C. r. 56. 848; J. 1863. 158) erhalten, ferner durch Zusammenschmelzen von  $\text{Mg}$ , Kieselfluornatrium und  $\text{NaCl}$  neben Magnesiumsilicid. Die Schmelze wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgekocht und der Rückstand mit einem Gemisch von  $\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3$  behandelt (Geuther, Jenaer Ztschr. 2. 208; J. 1865. 173). Durch Zusammenschmelzen von  $\text{MgCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{NaF}$  und  $\text{NaCl}$  (Geuther l. c.). Würfel, die durch  $\text{Ca(OH)}_2$  unter Bildung von  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Na(OH)}$  (Tissier l. c.), sowie beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt werden (Geuther l. c.).

**Magnesiumborfluorid**, Fluorbormagnesium wird durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von Magnesiumkarbonat in Fluorborsäure erhalten, ferner beim Behandeln von  $\text{MgF}_2$  mit Fluorborsäure (Berzelius). Grosse Säulen von bitterem Geschmack, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Gmelin-Kraut 2. 472).

## Magnesium und Schwefel.

**Magnesiummonosulfid**  $\text{MgS}$ . Ueber glühendes  $\text{Mg}$  leitet man mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{S}$ -Dampf (Reichel, J. pr. [2] 12. 55; J. 1875. 200). Man erh. ein Gemenge von Magnesiumpulver und  $\text{S}$  im  $\text{S}$ -Dampf auf Rothglut (Parkinson, Ch. Soc. Ind. [2] 5. 127, 309; J. 1867. 194; vergl. Phipson, Proc. R. Soc. 13. 217; J. 1864. 192). Beim Glühen von Stickstoffmagnesium in  $\text{H}_2\text{S}$  (Briegleb und Geuther, A. 123. 236). Gelbgraue, halbgeschmolzene, poröse, auf frischer Bruchfläche stahlgraue Schlacke oder rothbraune, mikroskopische Kryst., die an feuchter Luft, wie auch mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Bildung von Magnesiumsulfhydrat  $\text{H}_2\text{S}$  entwickeln (Reichel l. c.).

$\text{Mg}_3\text{S}_2$  wird erhalten beim Ueberleiten von  $\text{CS}_2$ -Dampf über rothglühendes  $\text{MgO}$  ( $\text{MgO} + \text{CS}_2 = \text{MgS} + \text{COS}$ ) (Frémy, A. ch. [3] 38. 324; J. 1853. 328). Amorphe, hell- bis dunkelrothe, poröse Masse, die mit  $\text{Fe}$  oder  $\text{Cu}$  geschmolzen die entsprechenden  $\text{S}$ -Metalle bildet, ohne dass es gelingt, das abgeschiedene  $\text{Mg}$  zu isoliren (Reichel l. c.); Petitjean, D. 148. 371; J. 1858. 127).  $\text{H}_2$ , Kohlenwasserstoff, sowie  $\text{CO}$  sind in der Hitze ohne Einwirkung, beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf wird  $\text{MgO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet (Schumann, A. 187. 306). In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., die Lsg. entwickelt beim Stehen, schneller beim Kochen  $\text{H}_2\text{S}$  unter Abscheidung von  $\text{Mg(OH)}_2$  (Frémy l. c.).

**Magnesiumpolysulfide.**  $\text{MgS}_3$ ,  $\text{MgS}_4$  und  $\text{MgS}_5$  (?) entstehen beim Behandeln von Magnesiummonosulfid mit  $\text{S}$  und warmem  $\text{H}_2\text{O}$  (Reichel l. c.). Dunkelgelbe Flüss., löst die Sulfide von  $\text{Sb}$  und  $\text{As}$ , zersetzt sich an der Luft in  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Reichel).

**Magnesiumsulfhydrat**, Schwefelwasserstoffmagnesium  $\text{Mg(SH)}_2$ . Entsteht beim Behandeln von  $\text{MgS}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Reichel, J. pr. [2] 12. 55; J. 1875. 200). Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  durch in  $\text{H}_2\text{O}$

suspendirtes  $\text{MgO}$  (Pelouze, A. ch. [4] 7. 172; J. 1866. 174); Magnesiumkarbonat wird unter gleichen Verhältnissen zum Theil in  $\text{Mg}(\text{SH})_2$  übergeführt (Béchamp, A. ch. [4] 16. 245; J. 1868. 158; Naudin und Moutholon, C. r. 83. 58). Statt  $\text{H}_2\text{S}$  lässt sich auch eine verd. Alkalisulfidlsg. verwenden (Berzelius, P. A. 6. 442). Durch Wechselsersetzung eines  $\text{Mg}$ -Salzes mit Baryumsulfhydrat (Thomsen, P. A. 140. 526; Béchamp l. c.).

Nur in wässriger Lsg. bekannt. Die Lsg. zersetzt sich beim Verdunsten im Vakuum, beim Vermischen mit einer konz. Lsg. von  $\text{KSH}$ ; beim Kochen fällt unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nieder (Berzelius l. c.).

**Magnesiumoxysulfid, Magnesiumoxysulfuret**  $\text{MgS} \cdot \text{MgO}$ . Man leitet  $\text{CS}_2$ -Dämpfe und  $\text{CO}_2$  über glühendes  $\text{MgO}$  (Reichel, J. pr. [2] 12. 55; J. 1875. 200). Amorphe, unschmelzbare, schwachröthliche Masse (Reichel).

**Magnesiumthiosulfat**  $\text{MgS}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 243,54; mit 16,38  $\text{MgO}$ , 39,38  $\text{S}_2\text{O}_3$ , 44,24  $\text{H}_2\text{O}$ . Man leitet durch eine wässrige Lsg. von Magnesiumsulfid bis zur Entfärbung  $\text{SO}_2$ . Durch Kochen einer Magnesiumsulfidlsg. mit  $\text{S}$  (Herschel und Rammelsberg, P. A. 56. 303; J. 1863. 192). Beim Behandeln einer  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit Baryum- oder Strontiumthiosulfat (Rammelsberg, J. 1863. 191; Letts, Ch. Soc. Ind. [2] 8. 424; J. 1871. 54).

Nach dem Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; rhombische Prismen (Rammelsberg, Handb. 65). Die Kryst. sind luftbeständig, verlieren bei  $150^\circ$  die Hälfte ihres Krystallwassers, zersetzen sich bei höherer T. in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , Magnesiumsulfid,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgO}$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, in Alk. unlösl. (Rammelsberg, P. A. 56. 303; 94. 512).

**Magnesiumkaliumthiosulfat**  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erkalten eines heissen konz. Lösungsgemisches von  $\text{MgSO}_4$  und Kaliumthiosulfat scheidet sich zunächst  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus, dann bei weiterem Konzentriren in der Kälte das obige Doppelsalz (Kessler, P. A. 74. 282). Aus einem Lösungsgemisch der beiden einfachen Salze (Rammelsberg, P. A. 56. 304; 94. 572). Grosse Kryst., welche unter Ausscheidung von  $\text{S}$  bei  $100^\circ$  schmelzen (Kessler l. c.). Ziehen aus der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  an und verlieren im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg).

**Magnesiumammoniumthiosulfat**  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei Einwirkung von Strontiumthiosulfat auf schwefelsaure Ammoniakmagnesia und Abkühlen der erb. filtr. Lsg. unter  $0^\circ$  (Rammelsberg, P. A. 94. 513; Kessler, P. A. 74. 283; J. 1847, 48. 368). Leicht zerfließliche Kryst. (Rammelsberg, Kessler).

**Magnesiumsulfat**  $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 211,46; mit 18,87  $\text{MgO}$ , 30,17  $\text{SO}_2$ , 50,92  $\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , in dem Magnesiumkarbonat suspendirt ist, und Eindampfen der erhaltenen Lsg. (Hager, Ph. C. 16. 1; Ch. C. 1875. 135; Archbold, Pharm. J. Trans. [3] 2. 844; J. 1872. 240; Davis, Pharm. J. Trans. [3] 2. 965).



Entsteht auch neben Magnesiumthiosulfat und -trithionat beim Behandeln von Mg mit wässriger  $\text{SO}_2$  (Schweizer, Am. Chem. [2] 1. 296; Ch. C. 1871. 388; vergl. Muspratt, A. 50. 275).

Hexagonale Kryst. (Rammelsberg, Handb. 68; Werther, J. pr. 35. 52), die an der Luft langsam in Sulfat übergehen, bei  $200^\circ$  alles Krystallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen sich in MgO und  $\text{SO}_2$  zersetzen; schliesst man beim Glühen die Einwirkung der Luft aus, so entsteht MgO und  $\text{MgSO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 67. 220). In 80 Thln. kaltem und 120 Thln. heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Hager); nach Fourcroy und Vauquelin in 20 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ ; llösl. in wässriger  $\text{SO}_2$ .

Anwendung. Magnesiumsulfat gelöst in wässriger  $\text{SO}_2$  dient zur Bereitung von Holzzellstoff (Ladenburg, Handwb. 2. 442; 7. 14).

**Magnesiumammoniumsulfat**  $3\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer Lsg. von MgO in überschüssigem Ammoniumsulfat aus (Fourcroy und Vauquelin, Cr. A. 1800. 2. 415). Aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Rammelsberg, P. A. 94. 507; J. 1855. 344). Beim Neutralisiren einer Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  in überschüssiger wässriger  $\text{SO}_2$  mit  $\text{NH}_3$ . Monokline Kryst. (A. Min. [5] 12. 35; J. 1857. 119).

$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird beim Auflösen von MgO in Ammoniumsulfat in der Kälte erhalten (Ladenburg, Hdwtb. 7. 14).

### Magnesiumsulfat.

$\text{MgSO}_4$ ; MG. 119,76; 100 Thle. enthalten 33,32 MgO, 66,68  $\text{SO}_3$ .

Vorkommen. Im Meerwasser, in Soolen, im Wasser einiger Seen, besonders der Bittersalzseen am Suezkanal, in den Bitterwässern von Epsom, Püllna, Saidschütz, Kissingen, Friedrichshall etc. Beim Austrocknen zahlreicher Seen in der Provinz Toledo bleibt Magnesiumsulfat in Gemeinschaft mit Glaubersalz zurück. Kommt als Efflorescenz auf den Steppen Sibiriens, sowie auf manchen Gesteinen, z. B. auf dem Gneiss bei Freiberg, auf dem Schieferthon bei Offenburg i. B. etc., vor. In bedeutenden Mengen findet sich Magnesiumsulfat in den Abraumsalzen von Stassfurt als Kieserit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , Kainit  $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Schönit oder Pikromerit  $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Astrakanit  $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Löweit  $2(\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4) + 5\text{H}_2\text{O}$ , Polyhalit  $\text{MgSO}_4 + 2\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Krugit etc., ferner in den Magnesiaalaunen wie Pickeringit (Peru), Sonomait (Kalifornien)  $3\text{MgSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 33\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellung. Beim Erwärmen von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  über  $200^\circ$  (Schmidt, Ph. Ch. 1. 664; Richter, Anorg. Ch. 6. Aufl. 349). Man behandelt MgO mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Gmelin-Kraut 2. [2] 454).

Eigenschaften. Weisse Masse, SG. 2,607 bis 2,628 (Karsten. Filhol), von bitterem, zusammenziehendem Geschmack. Zersetzt sich in mässiger Glühhitze nicht, schmilzt bei starker und verliert Säure; der in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Theil des Glührückstandes liefert mit Säuren  $\text{H}_2\text{S}$

(Daubeny, Edinb. Phil. J. 7. 111; Boussingault, A. ch. [4] 12. 419). Aus glühendem  $\text{MgSO}_4$  entwickelt feuchtes H-Gas  $\text{H}_2\text{S}$  und S, der Rückstand besteht aus  $\text{MgO}$  (Unger, A. 81. 830), Kohle wirkt bei Rothglut reduzierend, Rückstand:  $\text{MgO}$  (Gay-Lussac, J. pr. 11. 68). Ueber Einwirkung von CO bei Glühhitze vergl. Stammer, Reichel (J. pr. [2] 12. 65), Jacquemin (C. r. 46. 1164; J. 1858. 86). Verhalten gegen Fe und Zn beim Glühen siehe d'Heureuse (P. A. 75. 225; J. 1847/48. 372). Trockener HCl wandelt bei Glühhitze  $\text{MgSO}_4$  nicht vollständig in  $\text{MgCl}_2$  um (Hensgen, B. 10. 259). Aus  $\text{MgSO}_4$  entsteht beim Glühen mit Kohle, in  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  etc. kein Schwefelmagnesium (Reichel). An der Luft zieht das Salz  $\text{H}_2\text{O}$  an. In  $\text{H}_2\text{O}$  langsam und unter starker Erwärmung lösl. (Gmelin-Kraut 2. [2] 456, 459). In konz. HCl unlösl. (Hensgen). Bildungswärme 301,2 (Berthelot).

$\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 137,72; mit 28,87 MgO, 58,10  $\text{SO}_3$ , 13,04 H. Vorkommen in der Natur siehe oben.

Darstellung. Entsteht beim Erhitzen von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  auf  $132^\circ$  (Gmelin-Kraut 2. [2] 456). Rohkieserit wird nach dem Auswaschen der in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Salze auf einem System von Sieben mit fließendem  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Das begleitende NaCl wird dabei zum Theil gelöst, zum Theil bleibt es mit den unlösl. Bestandtheilen, wie Anhydrit etc., auf den Sieben zurück. Der zu einem feinen Pulver zerfallene Kieserit wird durch das  $\text{H}_2\text{O}$  in Bassins zum Absetzen transportirt; der hier gewonnene Kieseritbrei wird in Blöcke geformt, die an der Luft bald zu einer cementartigen Masse erhärten, sogenannte Kieseritsteine (Michels, Z. d. Ver. deutsch. Ing. 12. 320; W. J. 1868. 305).

Eigenschaften. Weisse, körnige Masse, seltener monokline Kryst. (Grüneberg, D. 189. 238; W. J. 1868. 308; Tschermak, W. A. 53. [1] 217). SG. 2,517 bis 2,569. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., wird aber dadurch, sowie auch durch feuchte Luft, in  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  übergeführt und lösl. (Clemm, Bl. [2] 1. 297; J. 1864. 764; Grüneberg l. c.; Reichardt, A. P. [2] 103. 346; J. 1860. 788; Bischof). Entzieht dem Alk.  $\text{H}_2\text{O}$  (Bräuning, Z. ges. Naturw. 20. 33; J. 1862. 756; vergl. ferner Rammelsberg, P. A. 98. 263; J. 1856. 885; A. P. [2] 127. 58; J. 1866. 951; Reichardt, A. P. [2] 109. 299; Siewert und Leopold, Z. ges. Naturw. 17. 49, 51; J. 1860. 788).

Verwendung. Der Kieserit dient zur Fabrikation von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , sowie zur Appretur baumwollener Gewebe (Muspratt, Hdb. d. techn. Ch. 3. Aufl. 4. 1083). Ferner hat man vorgeschlagen, ihn zur Darstellung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Clemm, W. J. 1864. 256), von Glaubersalz (de Luna, A. 96. 104), von Kaliumsulfat, Pottasche, Soda etc. zu verwenden (Michels, D. 204. 76; Grüneberg, D. 189. 238; B. 1872. 840).

$\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Tetragonales Salz. Entsteht durch Einlegen eines kleinen Kryst. von tetragonalem schwefelsaurem Kupfernickeloxyd oder Kupferzinkoxyd in eine konz. Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (Lecoq de Boisbaudran; A. ch. [4] 18. 260). Tetragonale Octaëder, die in der Mutterlauge aufbewahrt oft plötzlich in die des Salzes mit



7H<sub>2</sub>O übergeben. Die bei -5° ges. Lsg. kann bis -10° abgekühlt werden, bei stärkerer Abkühlung erfolgt Krystallisation, während die T. auf -6° steigt und während der ganzen Dauer des Erstarrens konstant auf diesem Punkt verbleibt.

**Monoklines Salz.** Bildung. Man lässt eine MgSO<sub>4</sub>-Lsg. in der Wärme kryst. (Haidinger, P. A. 6. 191). Beim Erhitzen von MgSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O auf 52° (Mitscherlich). Kryst. aus einer kochend bereiteten und in geschlossenen Gefässen aufbewahrten MgSO<sub>4</sub>-Lsg. (Loewel, A. ch. [3] 43. 405; J. 1855. 346). Lange Säulen oder in Bündel vereinigte flache Nadeln (Loewel l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 50).

**MgSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O;** MG. 245,48; mit 49,92 MgSO<sub>4</sub>, 50,08 H<sub>2</sub>O, Hexagonales Salz. Darstellung. Aus einer 14 bis 21° warmen Lsg. von 220 bis 225 MgSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O (rhombisch) in 100 H<sub>2</sub>O (Loewel l. c.). Aus verdünnteren Lsgn. erhält man das Salz durch Eintauchen eines Kryst. von Kobalt- oder Eisensulfat (Lecoq de Boisbaudran l. c.). Hexagonale Tafeln, die an der Luft rasch verwittern (Loewel l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 50; J. 1857. 150).

**Rhombisches Salz, Bittersalz, Englisches Salz, Epsom-salz, Saidschützer, Sedlitzer Salz.** Darstellung. Wurde Ende des 17. Jahrh. zuerst von N. Grew aus der Mineralquelle von Epsom gewonnen. Kryst. bei 25 bis 30° aus Magnesiumsulfatlsg. an der Luft (Graham, Phil. Mag. J. 6. 422). In der Technik werden die an der Luft etwas verwitterten Kieseritsteine (s. o.) mit beissem H<sub>2</sub>O unter Einströmenlassen von Dampf behandelt; die erhaltenen Laugen lässt man in flachen eisernen Gefässen kryst. (Frank, Ber. d. Wien. Ausstell. 1875. Bd. 3. Abth. I. 363). Die Mutterlaugen von der Chlormagnesiumfabrikation werden entweder direkt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt oder zunächst mit Kalkmilch gefällt und das Mg(OH)<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Sulfat übergeführt. Bei der Darstellung von CO<sub>2</sub> aus Magnesit und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Nebenprodukt (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4. 1078). Aus Kainit (Alkaliwerke Westeregeln, D.R.P. Nr. 50596; J. 1866. 218; Kopp und Wills, W. J. 1871. 1183; B. 1869. 289), aus Dolomit (Muspratt l. c.; Swindell, D. 185. 219; Findeisen, Polyt. Notizbl. 1860. 81; Freydier und Dubreuil, B. 1873. 1270), aus Serpentin (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4. 1083). Früher geschah die Darstellung durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der natürlichen Bitterwässer, der Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen (Muspratt l. c.).

**Eigenschaften.** Farblose, rhombische Säulen oder Prismen von unangenehm bitterem, salzigem Geschmack (Brooke, A. Phil. 22. 40; Mohs und Rammelsberg, Handb. 86; Topsoß und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 692; Grailich und Lang, A. W. 27. 23). SG. 1,685 bis 1,751 (Kopp, Joule und Playfair, Schiff, Mohs, Filhol, Krause, A. P. [3] 6. 41). Die Kryst. verlieren in trockener Luft bei gewöhnlicher T. in 45 Tagen 8,3 bis 9,1% H<sub>2</sub>O (Mulder), bei 100° oder 22° im Vakuum ca. 5 Mol., bei 132° ca. 6 Mol., das letzte Mol. H<sub>2</sub>O entweicht erst bei 210 bis 238° (Graham l. c.). Ueber Verwitterung des Salzes vergl. Schulze (A. [2] 31. 204 bis 233), Wiedemann (J. 1882. 39).

## Wasserverlust in Proz.

bei 40°	8,7%	bei 119°	5,8%
" 60	24,5 "	" 172	0,3 "
" 82	1,5 "	" 201	0,7 "
" 101	1,5 "		

(Mulder, Scheikund. Verhandl. 1864. 53; Schröder, B. 4. 471; Wiedemann, P. A. Jubelband 474).

Das im Vakuum entwässerte Salz nimmt in ca. 10 Tagen aus der Luft alles  $H_2O$  wieder auf (Jacquelin, A. ch. [3] 32. 201). In feuchter Luft halten sich die Kryst. unverändert; in  $H_2O$  lösl. unter Wärmeabsorption, 85 Thle. Salz mit 100 Thln.  $H_2O$  vermischt machen die T. von  $+11,1$  bis  $+3,1^\circ$  sinken (Rüdorff (B. 2. 68; J. 1869. 55). 100 Thle.  $H_2O$  lösen von  $MgSO_4$  bei

0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
26,9	29,3	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	43,3	45,6	48,0	50,3 Thle.

55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105°
52,7	55,0	57,3	59,6	61,9	64,2	66,5	68,9	71,4	73,8	77,9 Thle.

(Mulder, Scheikund. Verhandl. 1864. 51; Gay-Lussac, A. ch. 11. 311; Tobler, A. Ph. 95. 193; J. 1855. 310; Hauer, Wien. akad. B. 53. [2] 221; J. 1866. 58; Diacon, J. 1866. 61; Gerardin, A. ch. [4] 5. 145). Eine ges. Lsg. siedet bei  $105^\circ$  (Griffith), bei  $108,4^\circ$  (Mulder). Der Gefrierpunkt des Lösungswassers liegt für je 1 g  $MgSO_4 + 7H_2O$  um  $0,073^\circ$  unter  $0^\circ$  (Rüdorff, P. A. 145. 607; de Copet, A. ch. [4] 24. 531). Erstarrungspunkte von Lsgn., die auf 100 Thle.  $H_2O$   $MgSO_4$  enthalten:

5,26	11,11	17,65	25,00	27,975	28,041	33,3	42,9 Thle.
-0,6	-1,5	-3,0	-5,0	-0	+15	-4,8	$+31^\circ$

(Guthrie, Phil. Mag. [5] 1. 365).

SG. der Lsg. von  $MgSO_4 + 7H_2O$  in Wasser bei  $15^\circ$ .

$MgSO_4$ %	SG.	$MgSO_4$ %	SG.	$MgSO_4$ %	SG.
1	1,01031	10	1,10529	18	1,19816
2	1,02062	11	1,11668	19	1,21014
3	1,03092	12	1,12806	20	1,22212
4	1,04123	13	1,13945	21	1,23465
5	1,05154	14	1,15083	22	1,24718
6	1,06229	15	1,16222	23	1,25972
7	1,07304	16	1,17420	24	1,27225
8	1,08379	17	1,18618	25	1,28478
9	1,09454				

(Gerlach, Fr. 8. 287; vergl. Schiff, A. 113. 186; Anthon, J. pr. 9. 3; Oudemans, Fr. 7. 419; J. 1868. 29). Löslichkeit in Alkohol:

100 Thle. 10%iger Alk.	lösen bei $15^\circ$	39,3 Thle. $MgSO_4 + 7H_2O$
100 " 20 " " " " "	15	21,3 " "
100 " 40 " " " " "	15	1,62 " "

(Schiff, A. 118. 365; J. 1861. 87; Gerardin, A. ch. [4] 5. 145).



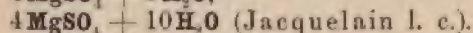
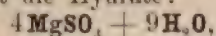
In HCl lösl. (Richter, Stöchiometrie 2. 245), dabei wird ebenso wenig, wie beim Lösen in  $\text{HNO}_3$ , ein saures Salz erhalten (Schiff, A. 106. 115). Bei gewöhnlicher T. nimmt das Salz, während es zu einer klaren Flüss. schmilzt, HCl auf; das Krystallwasser dient hier offenbar als Absorptionsmittel für HCl (Hensgen, B. 1877. 259). Ueber Absorption von  $\text{CO}_2$  siehe Setschenow (B. 1873. 1461. Corr.; Gmelin-Kraut 1. 524; 2. [2] 461).

Verwendung. In der Medizin als Purgirmittel, zur Darstellung anderer Mg-Präparate, zur Appretur baumwollener Gewebe, zum Entfärben der Rübensäfte, anstatt Chlormagnesium, in der Färberei von Wolle mit Anilinfarben, zu Dünge zwecken (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4. 1086). Zur Darstellung von Permanentweiss, von Eis-papier (Ph. C. 1868. Nr. 12); als Flammenschutzmittel in Verbindung mit Borax (Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1875. Nr. 42).

$\text{MgSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird beim Abkühlen einer konz. Lsg. von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  unter  $0^\circ$  erhalten (Fritzsche, P. A. 42. 577). Grosse, durchsichtige Kryst., die über  $0^\circ$  in  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen.

$\text{MgSO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von 27,975 Thln.  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und Abkühlen bis  $-5^\circ$  (Guthrie, Phil. Mag. [5] 1. 365). Ein nur unter  $0^\circ$  beständiges Kryohydrat, das sich über  $0^\circ$  in  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Guthrie).

$4\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man erh.  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  auf  $100^\circ$  im Vakuum (Jacquelain, A. ch. [3] 32. 201). Nimmt an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  auf und bildet die Hydrate:



Magnesiumkaliumsulfat  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  findet sich in den Stassfurter Abraumsalzen als Schönit, in vulkanischen Produkten als Pikromerit, im Meerwasser, in den Salzsoolen von Lüneburg und Schönebeck a. El. (Busch, Hermann, Arch. des Apothekervereins [Brandes] 28. 257 bis 259). Wird beim Behandeln des Kainits mit  $\text{H}_2\text{O}$ , bei der Verarbeitung des Kieserits mit KCl auf  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , der Abraumsalze, des Meerwassers und der Salzsoolen, sowie durch Eindampfen einer Lsg. molekularer Mengen beider Salze erhalten (Busch, Hermann l. c.; Schröder, B. 7. 1117; Schwarz, D. 198. 159).

Durchsichtige, prismatische, monokline Kryst. (Rammelsberg, Handb. 237; Murmann und Rotter, A. W. 34. 142; Brooke, A. phil. 22. 41; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391; Topsoë und Christiansen, Viedensk. Selsk. Skr. [5] 9. 737). Verlieren bei  $100^\circ$  4 Mol., bei  $132^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Tiedgens, Graham). Entwässert und in H geglüht wird  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , S, MgO und  $\text{K}_2\text{S}$  gebildet (Schumann, A. 187. 306). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

$0^\circ$	14,1 Thle. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	$45^\circ$	40,5 Thle. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
10	19,6 " "	55	47,0 " "
20	25,0 " "	60	50,2 " "
30	30,4 " "	65	53,0 " "
35	33,2 " "	75	59,8 " "

(Tobler, A. 95. 193; J. 1855. 309).

Nach Mulder (Scheikund. Verh. Rotterdam 1864. 227) lösen 100 Thle.  $H_2O$  von  $16,5^\circ$  22,7 Thle.  $MgSO_4 \cdot K_2SO_4$ . Ungenügende Mengen  $H_2O$  hinterlassen  $K_2SO_4$ , aus dieser Lsg. scheidet sich zunächst das Doppelsalz, dann aber Mg-reichere Salze aus (Schwarz l. c.). SG. 2,053 bei  $3,9^\circ$  (Schule und Playfair), 1,995 (Schiff, A. 113. 183), des geschmolzenen und wieder erstarrten Salzes 2,74 (Schröder, B. 7. 1117). SG. der Lsg. bei  $15^\circ$ .

%	SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.
2	1,0129	8	1,0530	14	1,0950	20	1,1388
4	1,0261	10	1,0668	16	1,1094	22	1,1539
6	1,0394	12	1,0808	18	1,1240		

Ueber die Zusammensetzung des Schönlits vergl. Reichardt (N. Jahrb. Miner. 1865. 602; J. 1865. 900; A. P. [2] 127. 46); Gmelin-Kraut (2. [2] 485); Erlenmeyer (B. 2. 289); Mitscherlich.

Der Schönit dient zur Gewinnung von Kaliumsulfat und Kali-alun, als Düngemittel (Grüneberg, W. J. 1868. 281; 1869. 241; Pfeiffer, Hdb. d. Kaliindustrie 1887).

**Magnesiumsulfatkaliumchlorid**  $MgSO_4 \cdot KCl + 3H_2O$  kommt als Kainit in grossen Mengen in den Stassfurter Abraumsalzen und im Steinsalz von Kalusz in Galizien vor. Krystallisirt aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Karsten, Phil. d. Chemie Berlin 1843. 107, 171).

Meist durchscheinende, gelbliche, graue, derbe Massen von feinkörnigem Bruch, selten farblose Kryst. (Tschermak, A. W. [1] 63. 311; J. 1871. 1183; Groth, P. A. 137. 442; J. 1869. 1240). Verliert beim Erhitzen  $H_2O$  und  $HCl$  (Tschermak l. c.), verwittert neben  $H_2SO_4$  (Rammelsberg, A. P. [2] 127. 58; J. 1866. 951), wird durch feuchte Luft,  $H_2O$  und Alk. in Magnesiumkaliumsulfat (Schönit) und  $MgCl_2$  zersetzt; in  $H_2O$  vollständig lösl. (Zincken, Jahrb. Min. 1865. 310, 602, 859; J. 1865. 899; Frank, B. 1. 121; J. 1868. 1019). 100 Thle.  $H_2O$  von  $18^\circ$  lösen 79,56 Kainit (Krause, A. P. [3] 6. 326). In einem Gemisch von gleichen Theilen Alk. und Ae. unlösl. (Lehmann, Henneberg's landwirth. J. B. 1867. 68. 416). SG. 2,131 bis 2,154 (Zincken l. c.; Reichardt, A. P. 127. 41). A. Frank gab dem Kainit die Formel  $MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$ , was 24,15  $MgSO_4$ , 19,09  $MgCl_2$ , 35,05  $K_2SO_4$  und 21,71  $H_2O$  entsprechen würde, das Verhalten des Salzes spricht aber mehr für die von Tschermak aufgestellte (Frank, Tschermak l. c.; Erlenmeyer, B. 2. 289; J. 1869. 19). Ueber Zusammensetzung des Kainits vergl. ferner Schwarz (D. 219. 345; Ch. C. 1876. 232), v. Hauer (Jahrb. d. geol. Reichsanst. 1870; W. J. 1870. 211), Jaiot (C. r. 73. 965; Ch. C. 1871. 710).

Dient als wirksames Düngemittel für die Zuckerrübenkultur, zur Darstellung von Schönit bzw.  $K_2SO_4$ . Zu letzterem Zweck sind eine grosse Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden, die auf Anwendung geeigneter Lösungsmittel beruhen und bei denen die Beseitigung des vorhandenen  $NaCl$  grosse Schwierigkeiten bereitet (Pfeiffer, Hdb. der Kaliindustrie 1887; Dupré und Hake, D.R.P. Nr. 6053; Precht, D.R.P. Nr. 10637, 13421; Brünges, D.R.P. Nr. 10701, 10642, 12875, und Andere).



**Magnesiumsulfatkaliumnitrat** (?). Ein bei 10° hergestelltes Lösungsgemisch beider Salze, zeigt keine Fällung (Karsten, Phil. d. Chemie Berlin 1843. 101, 171).

**Magnesiumnatriumsulfate.** Ueber das Verhalten von  $\text{MgSO}_4$ - und  $\text{NaSO}_4$ -Lsg. zu einander, sowie eines Gemenges beider Salze zu  $\text{H}_2\text{O}$  vergl. Karsten (Phil. d. Chem. 1843. 98); Pfaff (A. 99. 224; J. 1856. 275); Diacon (J. 1866. 61).

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  kommt als Blödit oder Astrakanit und Simonyit vor und scheidet sich aus dem Lösungsgemisch beider Salze beim Abkühlen nicht unter 36,5° aus (Arrot, Phil. Mag. 24. 502; Berz. J. B. 25. 261). Simonyit bildet monokline Kryst. oder steinsalzartige Massen (Groth und Hintze, Z. geol. Ges. 23. 670; vom Rath, P. A. 144. 586; Tschermak, A. W. [1] 60. 719). Blödit bildet weisse, orangefarbene bis röthliche durchscheinende Kryst. (v. Hauer, Jahrb. geol. Reichsanst. 1856. 605; J. 1856. 875; Dana's System 5. Aufl. 643; John, Unters. 1811). Simonyit verliert im Wasserbade 7,33%  $\text{H}_2\text{O}$  (Tschermak), bei 100° 8,8%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 150° 10,12% (Groth und Hintze, J. B. 1871. 1181), bei 100 bis 130° 10,05%  $\text{H}_2\text{O}$ , zwischen 130 und 300° 10,09%, beim Glühen den Rest (vom Rath, P. A. 144. 586; vergl. auch Reichardt, Jahrb. Min. 1871. 856; J. 1871. 1181). Beim beginnenden Erstarren glüht das entwässerte und geschmolzene Salz wieder auf (Tschermak l. c.; J. 1869. 1241). SG. des Blödits 2,251 (v. Hauer l. c.); des Simonyits 2,223 bis 2,244 (Groth und Hintze). Härte 2,5 bis 3,5. Ueber Zusammensetzung vergl. Tschermak, Paul (Ztschr. geol. Ges. 23. 670; Mineral. Mitth. 1872. 58), Reichardt, Zincken und Lössner (B. H. Z. 30. 271; J. 1871. 1181).

$(\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  kommt als Löweit vor und bildet fleischrothe bis gelblichweisse, glasglänzende Massen mit tetragonaler Spaltbarkeit. SG. 2,376. Härte 2,5 bis 3 (Haidinger, B. 2. 166; J. 1847. 48. 1219; v. Hauer l. c.; Dana's System 5. Aufl. 643). Analysen: Karafiat und v. Hauer (l. c.).

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Link, Cr. A. 1796. 1. 30; Gmelin-Kraut 2. 491).

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  kommt in dem im Sommer ausgetrockneten Boden der Seen von Toledo vor und bildet durchsichtige, prismatische Kryst. (Munos y Luna, J. Pharm. [3] 26. 125; J. 1854. 893).

**Magnesiumsulfatnatriumchlorid** (Karsten, Phil. d. Chem. 1843. 93; Salinenkunde 2. 311; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 492).  $\text{MgCl}_2$  veranlasst eine leichtere Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (Balard l. c.).

**Magnesiumammoniumsulfat**  $\text{MgSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  kommt als Cerbolit in den toskanischen Borsäurequellen vor (Popp, A. Spl. 8. 1; Schmidt, A. 98. 273; Becchi, C. r. 58. 583; J. 1864. 857). Krystallisirt aus einem konz. Lösungsgemisch beider Salze (Rheineck, D. 202. 271; Mulder, Scheikund. Verhand. Rotterdam 1864. 226). Durchsichtige, bitter schmeckende, monokline Säulen oder Tafeln, isomorph mit dem K-Salz (Rammelsberg, Hdb. 238; Brooke, A. 23. 117). Optisches Verhalten der Kryst. Murmann und Rotter (A. W. 34. 145), Topsoë und Christiansen (Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 735). Verlieren bei 120° 25,8 bis 26,1%, bei 132° alles  $\text{H}_2\text{O}$ ; schmelzen in der

Hitze und zersetzen sich (Reineck). 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $13^\circ$  15,9 Thle. wasserfreies Salz (Mulder). 100 Thle.  $H_2O$  lösen  $MgSO_4(NH_4)_2SO_4$  bei

0	10	15	20	30	45	50	55	60	75°
9,0	14,2	15,7	17,9	19,1	25,6	30,0	31,9	36,1	45,3 Thle.

(Tobler, A. 95. 193; J. 1855. 310). SG. 1,68 (Schiff), 1,717 bei  $3,9^\circ$  (Joule und Playfair), 1,720 (Topsoë), 1,721 (Thomson); Analysen des Cersolit: Popp l. c.; Reineck, D. 202. 268).

**Magnesiumcalciumsulfat**  $MgSO_4 \cdot MgO \cdot CaSO_4$ . Ein Gemisch von 2 Mol. Kieserit, 1 Mol.  $Ca(OH)_2$  und  $H_2O$  erstarrt unter Wärmeentwicklung (Grüneberg, B. 1872. 841). Nach dem Glühen gepulvert und mit  $H_2O$  angerührt, erhärtet die Verbindung zu einer marmorartigen Masse (Grüneberg). Ueber das Verhalten von  $MgSO_4$ -Lsg. gegen  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  s. Karsten (Phil. d. Chemie 1843. 176), Hunt (Sill. Am. [2] 26. 109; 28. 170, 365; J. 1858. 128; 1859. 134); gegen  $CaSO_4$  Karsten (Salinenkunde 2. 304), Droeze (B. 1877. 340), Fassbender (B. 9. 1358). Verhalten von  $CaSO_4$  gegen  $MgCO_3$ ,  $MgO$  und  $Mg(OH)_2$  Fleischer (J. pr. [2] 6. 274; J. 1872. 240), Gössmann (Sill. Am. [2] 42. 217, 368), Hunt (l. c. [2] 42. 49; J. 1866. 175, 176), Bineau (A. ch. [3] 51. 302), Gmelin-Kraut (6. Aufl. 2. 496).

**Magnesiumcalciumkaliumsulfat**  $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 2CaSO_4 + 2H_2O$  kommt als Polyhalit und Krugit in den Stassfurter Abraumsalzen vor. Rhombische, langgestreckte Säulen (Naumann-Zirkel, Min. 12. Aufl. 498; Dana's Syst. 5. Aufl. 641). Bildet gewöhnlich stenglige, faserige, selten farblose, meist röthliche, seltener grau gefärbte Massen. Kaltes  $H_2O$  entzieht  $K_2SO_4$  und  $MgSO_4$ ; verliert beim Erhitzen alles  $H_2O$ , schmilzt schliesslich und erstarrt dann zu einer amorphen Masse, letztere schwillt in  $H_2O$  zu einer sehr voluminösen Masse auf und verliert schnell alles  $K_2SO_4$  und  $MgSO_4$  (H. Rose, P. A. 93. 1; J. 1854. 292). SG. 2,760; Härte 2,5 bis 3. Ueber die Zusammensetzung des Polyhalits Rammelsberg (P. A. 68. 512), Stromeyer (Schw. 29. 389), H. Rose (P. A. 93. 1; J. 1854. 292), Reichardt (A. P. [2] 109. 204; 139. 11; J. 1862. 757; 1869. 1240), Schober (N. Rep. 17. 129; J. 1868. 1019), Gmelin-Kraut (6. Aufl. 2. 497).

**Magnesiumbisulfat**, Saures Magnesiumsulfat  $Mg(HSO_4)_2$  oder  $MgSO_4 + H_2SO_4$ . Man löst  $MgSO_4$  in heisser  $H_2SO_4$  (Schiff, A. 106. 115).  $H_2SO_4$  vom SG. 1,7 löst  $MgSO_4$  besonders leicht (Schultz, Dissert. Berlin 1868. 26; J. 1868. 153). Glänzende, sechsseitige Tafeln (Schiff); prismatische Säulen (Schultz).

**Magnesiumpersulfat**  $MgSO_4 + 3H_2SO_4$  wird beim Auflösen von  $MgSO_4$  in kochender  $H_2SO_4$  erhalten (Schultz l. c.). Kleine, flache, glänzende Kryst. (Schultz).

**Magnesiumsulfat und -karbonat**. Frischgefälltes Magnesiumkarbonat löst sich in Magnesiumsulfatlsg. (Hunt, Sill. Am. J. [2] 42. 49; J. 1866. 175).

**Magnesiumsulfokarbonat**. Man behandelt  $MgO$  mit  $H_2O$  und  $CS_2$  (Walker, Ch. N. 30. 28; J. 1874. 235). Gelbe, lösl. Verbindung (Walker).



## Magnesium und Stickstoff.

**Magnesiumnitrid**, Stickstoffmagnesium  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  entsteht bei der Dest. von Rohmagnesium (Deville und Caron, C. r. 44. 394; J. 1857. 148). Beim Erhitzen von Mg in N oder  $\text{NH}_3$  (Briegleb und Geuther, A. 123. 236; J. 1862. 103, Paschkowezky, B. 24. 3940; J. pr. 47. 89). Beim starken Glühen von Magnesiumsilicid in N (Geuther, Jen. Z. 2. 205; J. 1865. 189; Merz, B. 1891. 3940). Grünlichgelbes, beim Erhitzen braungelbes, amorphes Pulver, das in O mit starkem Glanze verbrennt, beim Erhitzen an der Luft sich langsam zu MgO oxydirt und durch feuchte Luft oder  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{NH}_3$  zerlegt wird. Die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Magnesiumnitrid ist so heftig, dass wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf letzteres getropft ins Sieden geräth.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme wird unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  Magnesium- und Ammoniumsulfat gebildet. In HCl und  $\text{HNO}_3$  unter Bildung der entsprechenden Salze lösl. Cl wirkt erst bei Glühhitze ein und liefert  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  bildet bei schwachem Glühen Schwefelmagnesium und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; Phosphorchlorid:  $\text{MgCl}_2$  und Phosphorstickstoff, bei  $170^\circ$  im zugeschmolzenen Rohre eine dunkelgefärbte Masse, deren Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  Metaphosphorsäure enthält.  $\text{CO}_2$  und CO bilden mit Magnesiumnitrid bei Rothglut MgO, CN und C nach:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{CO} = 3\text{MgO} + 2\text{CN} + \text{C}$ ;  $2\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{CO}_2 = 6\text{MgO} + 2\text{CN} + 2\text{N} + \text{C}$  (Briegleb und Geuther l. c.).

**Magnesiumnitrit**  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 160) entsteht beim Kochen einer Lsg. von Silbernitrit mit MgO (Fischer, P. A. 74. 115). Durch Wechselersetzung von Baryumnitrit mit  $\text{MgSO}_4$  (Lang, P. A. 118. 289; J. 1862. 89); Lang gibt aber die Formel:  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  an. Blätterige, zerfliessliche Masse, die sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  oder beim Kochen zersetzt (Fischer, Lang). In absolutem Alk. lösl. (Hampe).

**Magnesiumkaliumnitrit**  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (?) wird aus einem Lösungsgemisch der einfachen Salze erhalten (Lang, P. A. 118. 293; J. 1862. 99). Zerfliessliche Kryst. (Lang).

**Magnesiumnitrat**  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man erh.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bis sich  $\text{NO}_2$  zu entwickeln beginnt, und löst den erh. Rückstand in  $\text{HNO}_3$  (Ditte, C. r. 89. 641). Grosse, sehr hygroskopische, prismatische Kryst. (Ditte).

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten beim vorsichtigen Erhitzen von  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Ditte, C. r. 89. 641). Glasartige, durchsichtige Masse, die vor dem Festwerden leicht im Zustande der Ueberschmelzung verhardt und dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung fest wird; bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich salpetrige Säure (Ditte l. c.; Graham, Schw. 55. 195).

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , MG. 255,48 mit 15,62 MgO, 42,20  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 42,18  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von MgO oder  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{HNO}_3$  und Verdampfen (Graham l. c.). Rhombische Säulen und Nadeln (Graham). Regelmässige, grosse, trikline Kryst. (Chodnew, A. 71. 241; J. 1849.

262). Monokline Kryst. (Marignac, A. Min. [5] 9. 29; J. 1856. 336), die einen scharf bitteren Geschmack besitzen, neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  28,25%  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen, bei 100° 34,14%  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas  $\text{HNO}_3$  verlieren und bei stärkerem Erhitzen salpetrige Säure entwickeln; bei 400° haben die Kryst. noch nicht alles  $\text{H}_2\text{O}$  verloren, erst bei schwachem Glühen entweicht der letzte Rest des  $\text{H}_2\text{O}$  zusammen mit  $\text{HNO}_3$ , die dabei in  $\text{NO}_2$  und O zerfällt (Graham, Chodnew l. c.); beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  wird schon bei 150°  $\text{HNO}_3$  abgespalten (Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86).

Wasserverlust der Krystalle beim Erhitzen.

Dauer des Erhitzens Stunden	T. Grad	Verlust von $\text{H}_2\text{O}$ %	Dauer des Erhitzens Stunden	T. Grad	Verlust von $\text{H}_2\text{O}$ %
6	110 bis 115	20,87	28	140 bis 150	34,72
11½	115 „ 120	28,97	6	150 „ 155	35,10
23	120 „ 125	31,05	5	210	35,32

Bei 250 bis 255° entweichen in Gemeinschaft mit  $\text{HNO}_3$  6,87%  $\text{H}_2\text{O}$  (Chodnew, A. 71. 241; J. 1849. 262). In nicht zu trockener Luft sind die hygroskopischen Kryst. beständig, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Graham, Chodnew, vergl. Einbrodt, A. 65. 115; J. 1847, 48. 396). Der Gefrierpunkt der wässrigen Lsg. sinkt für je 1 g Salz und 12  $\text{H}_2\text{O}$  um 0,132° (Rüdorff, P. 145. 607). Aus einer konz. Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet KOH oder NaOH erst beim starken Verdünnen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus (Karsten, Phil. d. Chem. Berlin 1843. 176 bis 178).

SG. der Lösungen in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 14°.

SG.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ %	SG.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ %
1,0034	1	1,1347	30
1,0202	5	1,1649	35
1,0418	10	1,1909	40
1,0639	15	1,2176	45
1,0869	20	1,2397	49
1,1103	25		

(Oudemans, Zeitschr. f. anal. Ch. 7. 419; J. 1868. 29).

Anwendung. Dient zum Entkletten der Wollfasern.

**Magnesiumcalciumnitrat** scheidet sich aus einem konz. Lösungsgemisch beider Salze aus (Karsten, Bergman, Opusc. 1. 365).

**Basische Magnesiumnitrate.**  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{MgO}$  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bis die anfangs geschmolzene Masse fest geworden und kein  $\text{H}_2\text{O}$  mehr entweicht (Chodnew, A. 71. 241; J. 1849. 262). Weisse, pulverige, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unlösl., in Säuren lösl. Masse, die beim Glühen in  $\text{MgO}$ ,  $\text{NO}_2$  und O zerlegt wird (Chodnew).



$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{MgO}$  wird beim Erhitzen von  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , bis sich  $\text{NO}_2$  entwickelt, erhalten (Ditte, C. r. 89. 641). Weisse Blättchen, die sich beim Erhitzen zersetzen und in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich sind.

## Magnesium und Phosphor.

**Magnesiumphosphid**, Phosphormagnesium  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  entsteht beim raschen Erhitzen von Mg-Pulver mit amorphem P auf Rothglut (Parkinson, Ch. Soc. Ind. [2] 5. 125, 309; J. 1867. 194). Man leitet P-Dampf in einer  $\text{CO}_2$ -Atm. über zum Glühen erh. Mg-Pulver (Blunt, Ch. Soc. Ind. [2] 3. 106; J. 1865. 173; vergl. auch Parkinson l. c.). Beim Erhitzen von Mg mit einer wasserfreien, P-haltigen, anorganischen oder organischen Verbindung in einem dünnen und engen Glasrohr (Bunsen, A. 138. 292; J. 1866. 783; Schönn, Fr. 8. 53, 55; J. 1869. 865). Stahlgraue, glänzende, harte, spröde, sehr schwer schmelzbare Masse, die beim Glühen an der Luft langsam oxydirt wird, an feuchter Luft unter Entbindung von Phosphorwasserstoff  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bildet und durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter lebhafter Phosphorwasserstoffentwicklung zerlegt wird. Auf verd.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  zeigt es gleiche Einwirkung, von Königswasser wird es nur schwierig unter Oxydation gelöst (Parkinson, Blunt).

**Magnesiumhypophosphit**  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Wechselzersetzung von Baryumhypophosphit mit Magnesiumsulfat erhalten (Wurz, A. ch. [3] 7. 194). Man kocht eine Lsg. von Magnesiumoxalat mit Calciumhypophosphit (H. Rose, P. A. 12. 85). Glänzende, harte, leicht verwitternde Tesseractöder mit Würfelflächen (Rammelsberg, A. B. 1872. 432; J. 1872. 208; H. Rose l. c.). Die Kryst. verlieren bei  $100^\circ$  34,08%, bei  $180^\circ$  alles Krystallwasser, fangen entwässert im H-Strom erh. an zu glühen, liefern zuletzt selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und P und hinterlassen ein aus P, meta- und pyrophosphorsaurem Magnesium bestehendes Gemisch (Rammelsberg l. c.).

**Magnesiumphosphit**  $\text{MgHPO}_3$  wird durch Kochen von MgO mit sehr verd. phosphoriger Säure und Verdunsten der Lsg. im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Rose, P. A. 9. 28). Beim Erhitzen einer mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nahezu neutralisirten und mit  $\text{MgSO}_4$  versetzten Lsg. von Phosphorchlorür in  $\text{H}_2\text{O}$ ; man kocht die durch Lösen von MgO in phosphoriger Säure entstandene Lsg. und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Rammelsberg, P. A. 131. 359; J. 1867. 141). Krystallrinden oder lockeres, weisses Pulver, je nach der Darstellungsweise; Krystallwassergehalt: Rammelsberg (B. 1876. 1577). Beim Glühen entweicht neben viel  $\text{H}_2\text{O}$  zuerst H, dann Phosphorwasserstoff, und schliesslich erfolgt unter Feuererscheinung Umwandlung in Magnesiumpyrophosphat. Im H-Strom geglüht entweicht P und ein rothbraunes Gemenge von Magnesiumpyrophosphat, MgO und P bleibt zurück; beim Abdampfen mit  $\text{HNO}_3$  entsteht ebenfalls Pyrophosphat. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich. (Rammelsberg, Rose l. c.).

**Magnesiumammoniumphosphit**  $3\text{MgHPO}_3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln der durch Zersetzung von Phosphorchlorür mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhaltenen Flüss. mit einem Mg-Salz und  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg, P. A. 131. 367). Durchsichtige Kryst., die bei  $230^\circ$  45.7%  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  verlieren; bei weiterem Erhitzen bleibt unter Freiwerden von H und P ein Rückstand, der aus Magnesiumpyro-, -metaphosphat und vermuthlich auch aus Magnesiumphosphid besteht (Rammelsberg).

**Magnesiumhypophosphat.** Man fällt eine  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit Natriumhypophosphat oder mit Unterphosphorsäure nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  (Salzer, A. 187. 329). Weisser, krystallinischer Niederschlag.

**Magnesiumorthophosphat**  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg}$ . 387,14; 100 Thle. enthalten 30,92  $\text{MgO}$ , 36,61  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 32,47  $\text{H}_2\text{O}$ . Vorkommen. In Verbindung mit Fluormagnesium als sehr seltenes Mineral, Wagnerit oder Pleuroklas  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{MgF}_2$ , in monoklinen Kryst. (Musprratt, Handb. d. techn. Ch. 7. 1087); ferner in den Cerealien, gelangt aus diesen in den Thierkörper (Knochen, Harn, Darmsteine), im Guano etc. (Stein und Tollens, A. 187. 79).

Entsteht beim wiederholten Kochen von Magnesiummonophosphat  $\text{MgHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit stets zu erneuerndem  $\text{H}_2\text{O}$ , bis letzteres keine saure Reaktion mehr zeigt (Schaffner, A. 50. 145; Debray, A. ch. [3] 61. 430; J. 1860. 72). Durch Auflösen der beim Vermischen von konz. Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  entstehenden amorphen Niederschläge in  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. und Kochen (Gregory, A. 54. 98; H. Rose, P. A. 76. 24; Fresenius, Qualitative Anal. XIII. Aufl. 117; Graham).

Schweres, weisses, geschmackloses, amorphes Pulver, das bei  $100^\circ$  etwas, bei  $180^\circ$  23%, beim Glühen 9,1%  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und dabei verglimmt. In Säuren, ausgenommen Essigsäure, lösl. (Schaffner l. c.). 11  $\text{H}_2\text{O}$  löst in 7 Tagen 0,1 g geglühtes und 0,205 g frischgefülltes Salz (Völker, J. 1862. 131). Nach Liebig (A. 106. 185; J. 1858. 501) löst 11  $\text{H}_2\text{O}$ , enthaltend 2 g  $\text{NaCl}$ : 75,8 mg, mit 3 g Natriumnitrat: 61,9 mg Magnesiumphosphat.

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 22\text{H}_2\text{O}$  wird beim Vermischen stark verd. Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhalten oder man versetzt deren konz. Lsg. mit Natriumbikarbonat bis zur alkalischen Reaktion (Stein und Tollens, A. 187. 79). Durch Fälln einer  $\text{MgSO}_4$ - oder  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. mit einem Gemisch von Dinatriumphosphat und Borax und Auswaschen des Niederschlages (Kraut, Gmelin-Kraut 3. 446). Krystallinischer Niederschlag, der neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  43,8%, bei  $100^\circ$  10,86% und beim Glühen 4,77%  $\text{H}_2\text{O}$  verliert (Kraut l. c.). Beim Digeriren mit Ammoniumkarbonatlsg. wird Ammoniummagnesiumphosphat gebildet (Stein und Tollens l. c.).

**Magnesiumphosphatfluorcalcium**  $2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  kommt als Kjerulfin vor, der vermuthlich mit dem Wagnerit identisch ist (Bauer, Z. d. gelehrt. G. 1875. 230; Brögger, Z. f. Krystallographie III. 1879. 474; Pisam, Bl. soc. min. 2. 43; N. J. f. Min. 1880. II. 73; Rammelsberg, Z. d. gelehrt. G. 1879. 107). Blassrothe, gelbliche, fettglänzende, in dünnen Stücken durchscheinende Masse mit einer sehr



unvollkommenen Spaltbarkeit. SG. 3,15. Härte 4 bis 5 (Wittstein, Pharm. Viertelj. 22. 448; v. Kobell, J. pr. [2] 7. 272; J. 1873. 1185).

**Magnesiumcalciumphosphatecalciumchlorofluorid**  $(\text{Mg} \cdot \text{Ca})_2(\text{PO}_4)_2$ .  $(\text{CaMg})(\text{Fl} \cdot \text{Cl})_2$  wird beim Zusammenschmelzen von  $\text{CaFl}_2$ , Magnesiumphosphat und überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  erhalten (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 456; J. 1863. 141). Monokline Kryst. (Deville und Caron).

**Monomagnesiumphosphate.**  $2\text{MgHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Trocknen von  $\text{MgHPO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ , im Exsiccator (Reischauer, N. Rep. Pharm. 12. 43; 14. 57; J. 1865. 175):

$\text{MgHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus den Mutterlaugen von  $\text{MgHPO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  aus (Debray, A. ch. [3] 61. 430; J. pr. 97. 116). Kleine, glänzende Kryst. (Debray).

$\text{MgHPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird beim Vermischen der Lsg. von  $2\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 32 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $1\text{Na}_3\text{PO}_4$  in 32 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und Krystallisirenlassen bei oder über  $36^\circ$  erhalten (Reischauer l. c.). Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lsg. von  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  und Verdampfen im Vakuum (Gerland, J. pr. [2] 4. 127). Beim Behandeln von Magnesiumkarbonat mit wässriger Phosphorsäure und Kochen der erh. Lsg. (Debray l. c.). Kleine, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $120^\circ$   $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  und ein lösl. saures Phosphat bilden. Verlieren neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MgHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  kommt in den menschlichen Fäces vor (Reischauer l. c.) und entsteht beim Fällen einer Mg-Lsg. mit  $\text{Na}_3\text{HPO}_4$ . Beim Eintropfen von Phosphorsäure in Magnesiumacetatlsg. (Debray l. c.; Bergman, Opusc. 1. 365; Ladenburg, Handwb. 7. 23). Weisser Niederschlag, in Säuren lösl., in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. (Debray).

$\text{MgHPO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim längeren Digeriren von Phosphorsäure mit Magnesiumkarbonat im Ueberschuss (Debray l. c.). Kryst. (Debray).

$\text{MgHPO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Vermischen der Lsg. von 2 Thln.  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 32 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 Thln.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  in 32 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und Krystallisirenlassen unter  $36^\circ$  (Schaffner, A. 50. 145; Graham und Riffault, A. ch. 19. 90; Foureroy, A. ch. 2. 278). Bei Anwendung von konzentrirteren Lsgn. von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  muss der erhaltene amorphe Niederschlag, um in Kryst. übergeführt zu werden, mit  $\text{CO}_2$  behandelt werden (Percey, Phil. Mag. [3] 26. 194; J. 1849. 230). Kleine, sechsseitige Säulen oder Nadeln, die an der Luft schnell verwittern, bei  $100^\circ$  8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren und beim Aufbewahren, auch wenn sie in Glasgefäßen hermetisch eingeschlossen sind, in die Verbindung mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  übergehen (Graham, Reischauer). Beim Erhitzen auf  $176^\circ$  verliert das Salz weitere 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und geht bei stärkerer Hitze in Pyrophosphat über (Graham, Phil. Mag. 2. 20; A. 29. 24). In  $\text{H}_2\text{O}$  wösl., in verd. Säuren leichter (Graham). 1 Thl. Salz löst sich in 322 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , diese Lsg. trübt sich bei  $50^\circ$  und zersetzt sich beim Sieden (Schaffner, A. 50. 145). Verhalten gegen  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  vergl. Lesieur (C. r. 59. 191; J. 1864. 193), Pavesi und Rotondi (B. 1874. 818), bezw. Gerland (J. pr. [2] 4. 127; J. 1871. 280).

$\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus heisser konz. Lsg. von  $\text{MgO}$  in überschüssiger Phosphorsäure durch Abkühlen gewonnen und durch Waschen mit Ae. gereinigt; kugelförmige Krystallaggregate, in  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Zersetzung lösl. (Stoklasa, Z. anorg. Ch. 1. 307).

**Magnesiumkaliumorthophosphat**  $\text{MgKPO}_4$  entsteht beim Glühen von Magnesiumpyrophosphat mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (H. Rose, P. A. 77. 295; J. 1849. 232). Wird beim Auswaschen mit  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise unter Bildung von  $\text{MgHPO}_4$  zersetzt (Rose l. c.).

$\text{MgKPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird beim Lösen von  $\text{MgO}$  in einer Lsg. von saurem Kaliumphosphat bis zur Neutralisation erhalten (Schröcker und Violet, A. 140. 229; J. 1866. 178). Scheidet sich aus Bier bei Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aus (Metz, Bayr. Bierbrauer 1872. 4, 5; Ch. C. 1872. 558). Aus mikroskopischen, flachen, rhombischen Säulen bestehende Masse, die bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt wird (Schröcker und Violet l. c.).

**Magnesiumnatriumorthophosphat**  $\text{MgNaPO}_4$ . Darstellung vergl. H. Rose (P. A. 77. 296; J. 1849. 232).  $\text{MgO}$  bildet beim Glühen mit Phosphorsalz eine weisse, wenig verglaste Schmelze (Morveau, Berzelius, Gmelin-Kraut 2. 489).

$\text{MgNaPO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird dem Kaliumdoppelsalz entsprechend dargestellt (Schröcker und Violet, A. 140. 232; J. 1866. 179). Mikroskopische Prismen, verlieren bei  $110^\circ$  46,44%  $\text{H}_2\text{O}$  (Schröcker und Violet l. c.).

**Magnesiumammoniumorthophosphat**  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird beim Erwärmen von  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  auf  $100^\circ$  erhalten (Graham, A. 29. 25), ebenso durch Behandeln von  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit Diammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Milot und Maquenne, Bl. [2] 23. 238; J. 1875. 199). Kryst., die sich bei  $100^\circ$  nicht verändern und in  $\text{H}_2\text{O}$  sowie Ammoniumcitrat unlösl. sind (Milot und Maquenne).

$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 244,51; mit 16,32  $\text{MgO}$ , 10,63  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 28,98  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 44,07  $\text{H}_2\text{O}$ ; kommt als Struvit (Naumann-Zirkel, Mineralogie 12. Aufl. 542), im Guano (de la Prevostaye, C. r. 53. 442; J. 1861. 183), in den Darmkonkretionen und im faulenden Harn vor (Ludwig, A. P. 143. 136). Entsteht bei Einwirkung von Lsgn., die Orthophosphorsäure und  $\text{NH}_3$  enthalten, auf  $\text{Mg}$ -Salze (Graham, A. 29. 25; Riffault, A. ch. 19. 90). Eine vollkommene Umsetzung erfolgt nur, wenn Phosphorsäure und  $\text{NH}_3$  im Ueberschuss zugegen (Berzelius, P. A. 4. 275; Behrens, R. 10. 57).

Rhombische, ausgezeichneten Hemimorphismus zeigende Kryst. (Dana's Syst. 551; H. Vohl, A. 88. 114; Nonier, C. r. 78. 300; Milot, Bl. [2] 18. 20; Milot und Maquenne, Bl. [2] 23. 238; Tschermak, Min. Mitth. 1877. 173). An der Luft verlieren sie  $\text{NH}_3$ , beim Trocknen im Vakuum  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Wach, Schw. 59. 290), bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Graham l. c.) und liefern bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Magnesiumpyrophosphat (Berzelius und Fourcroy, Syst. de conaiss. chim. 3. 268; Popp, Z. [2] 6. 305; J. 1870. 316). Ueber das Verhalten beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , Alkalikarbonat und  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  vergl. Griessmayer (Fr. 11. 45; J. 1872. 45), Märker (Fr. 10. 277; J. 1871. 895),



H. Rose (P. A. 95. 437), Krant (A. P. [2] 111. 101). In  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. (Fresenius, A. 55. 109; Völker, J. 1862. 131); über Löslichkeit in  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  s. Ebermayer (J. pr. 60. 41; J. 1853. 339), Fresenius (Quant. Analyse. 6. Aufl. 1. 158). Gegenwart von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaNO}_3$  erhöht die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  (Liebig, A. 106. 196; J. 1858. 501). In  $\text{CO}_2$ - und  $\text{SO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Liebig, Gerland, J. pr. [2] 4. 127; J. 1871. 280), ebenso in Säuren, Essigsäure und kochendem Ammoniumcitrat (Milot, Bl. [2] 18. 20; Ville, C. r. 75. 344; Bl. [2] 18. 317). Zeigt alkalische Reaktion und ist geschmacklos (Stolba, Ch. C. 1876. 727). Der Struvit besitzt das SG. 1,66 bis 1,75 und die Härte 1,5 bis 2 (Naumann l. c.).

**Magnesiummetaphosphate.**  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$  entsteht beim Erhitzen von Magnesiumkarbonat mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure auf  $316^\circ$  (Maddrell, A. 61. 62; J. 1847/48. 355). Weisses Pulver, nur in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren lösl. (Maddrell, Fleitmann, P. A. 78. 352).

$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird beim Behandeln einer Lsg. von Ammoniummetaphosphat mit  $\text{MgCl}_2$  und Alk. erhalten (Ladenburg, Handwb. 7. 24).

**Magnesiumnatriummetaphosphat**  $\text{Mg}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ . Bei der Darstellung von Phosphorsäure aus Knochen nach dem Liebig'schen Verfahren erhält man schliesslich nach wiederholtem Erhitzen und Verdünnen einen Niederschlag der obigen Verbindung; durch Behandeln mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wird die begleitende, überschüssige Phosphorsäure entfernt (Gregory, A. 54. 97; Maddrell, A. 61. 53; J. 1847/48. 355). Weisses, seidenglänzendes Pulver, das nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in Phosphorsäure,  $\text{HCl}$  und Königswasser wlösl., in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. ist.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bewirkt keine Zersetzung (Gregory, Maddrell l. c.).

**Magnesiumdimetaphosphat**  $2\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Man behandelt eine Lsg. von Ammoniumdimetaphosphat mit überschüssigem  $\text{MgCl}_2$  und fügt Alk. hinzu (Fleitmann, P. A. 78. 259; J. 1849. 238). Kryst., die bei  $100^\circ$  etwa 2%  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, beim Glühen nicht schmelzen, aber alles  $\text{H}_2\text{O}$  zugleich mit Phosphorsäure verlieren (Fleitmann).

**Magnesiumammoniumdimetaphosphat**  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_2 + x\text{aq}$  scheidet sich aus einer Lsg. der beiden einfachen Salze ab (Fleitmann, P. A. 78. 346). An der Luft verwitternde Kryst. (Fleitmann).

**Magnesiummetaphosphatammoniak**  $2\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O} (?)$  bildet sich beim Behandeln einer  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit in  $\text{NH}_3$  gelöster, frisch geglühter Metaphosphorsäure (Wach, Schw. 59. 297). Federartige Flocken, die nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen durchsichtig und spröde werden. Verlieren beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; diese Lsg. wird durch Alk. wieder gefällt (Wach l. c.).

**Magnesiumtrimetaphosphate.**  $\text{Mg}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einem Lösungsgemisch von 2 Thln.  $\text{MgCl}_2$  und 1 Thl. Natriumtrimetaphosphat bei 20 bis  $30^\circ$  aus (Lindbom, Lund's Univers. Arsskr. X.

1874). Krystallrinden, die bei 100° etwa 1½ Mol., beim Glühen sämtliches Krystallwasser, ohne zu schmelzen, verlieren. In H<sub>2</sub>O unlösl., Glührückstand auch in konz. HCl unlösl.

$\text{Mg}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + 15\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung siehe Lindbom l. c.

**Magnesiumnatriumtrimetaphosphat**  $\text{MgNa}_2\text{P}_3\text{O}_{12} + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdunsten eines Lösungsgemisches von 1 Thl.  $\text{MgCl}_2$  und ca. 4 Thln. Natriummetaphosphat bei 20 bis 30° und Waschen der erhaltenen Krystallrinden mit wenig H<sub>2</sub>O (Lund's Univers. Arsskr. X. 1874; Fleitmann und Henneberg, Gmelin-Kraut 2. 490). Krystallrinden, die neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,43% H<sub>2</sub>O, bei höherer T. unter Aufschäumen alles H<sub>2</sub>O verlieren und bei Rothglut zum Theil zu einer milchweissen, undurchsichtigen Masse zerfließen. In H<sub>2</sub>O langsam lösl., die Lsg. reagirt neutral (Lindbom).

**Magnesiumhexametaphosphat**  $\text{Mg}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$  (?) wird beim Behandeln einer NH<sub>4</sub>Cl-haltigen  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit Hexametaphosphorsäure oder durch Füllen einer Magnesiumacetatlsg. mit Natriumhexametaphosphat ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) erhalten (Rose, P. A. 76. 3). Klebriger Niederschlag, in H<sub>2</sub>O unlösl. (Rose, Graham l. c.).

**Magnesiumpyrophosphat**  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 275,40; 100 Thle. enthalten 28,98 MgO, 51,46 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 19,56 H<sub>2</sub>O. Wird beim Glühen von  $\text{MgHPO}_4$  oder Magnesiumammoniumphosphat  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , auch beim Behandeln von MgO mit einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten (Schwarzenberg, A. 65. 146; J. 1847/48. 348). Man fällt eine  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit pyrophosphorsaurem Natrium  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Rose, P. A. 76. 16; Wach, Schw. 59. 297).

Krystallinisches oder amorphes Pulver, letzteres wird unter der Fällungsflüssigkeit allmählich krystallinisch (Popp, Z. [2] 6. 305; J. 1870. 316), ebenso auch beim Auflösen in wässriger SO<sub>2</sub> und Kochen (Schwarzenberg); verliert bei 100° alles H<sub>2</sub>O und wird bei Rothglut amorph, schmilzt bei starker Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase und wird von H bei Weissglut in Orthophosphat unter Entwicklung von P und Phosphorwasserstoff übergeführt (Struve, J. pr. 79. 349; J. 1860. 73). Durch Schmelzen mit überschüssigem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird Orthophosphat gebildet (Rose, P. A. 76. 20), Gleiches geschieht bei längerem Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Weber, P. A. 73. 137; J. 1847/48. 947). Bildet mit NH<sub>3</sub> keine Verbindung (Pavesi und Rotondi, B. 1874. 818). In HCl und HNO<sub>3</sub> löslich; eine vollständige Fällung als Magnesiumammoniumorthophosphat durch NH<sub>3</sub> erfolgt aus dieser Lsg. nicht (Weber, Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl. 1. 159). Verhalten zu HNO<sub>3</sub> siehe ferner Luck (Fr. 13. 255; J. 1847. 220). Campbell (Phil. Mag. [4] 24. 380; J. 1862. 134).

**Magnesiumnatriumpyrophosphat** wird durch Einwirkung von Natriumpyrophosphat auf  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. erhalten (Persoz, A. 65. 169; J. 1847/48. 352; Schwarzenberg, A. 65. 146; Beer, P. A. 75. 168).

**Magnesiumtetraphosphat**  $\text{Mg}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  entsteht beim Füllen einer Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  mit Natriumtetraphosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$ ) oder durch Zusammenschmelzen damit und Auslaugen mit H<sub>2</sub>O (Fleitmann und



Henneberg, A. 65. 331; J. 1847/48. 361). Schweres, weisses, unschmelzbares Krystallpulver; in Säuren lösl., nach starkem Erhitzen darin nicht mehr lösl. (Fleitmann und Henneberg).

**$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{MgCl}_2$ .** Man schmilzt Ammoniumphosphat mit überschüssigem  $\text{MgCl}_2$  zusammen (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 455; J. 1863. 41). Monokline Kryst., die bei sehr hoher T. etwas  $\text{MgCl}_2$  verlieren, während das Phosphat in Pseudomorphosen zurückbleibt (Deville und Caron).

**$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{MgF}_2$**  kommt in der Natur als Wagnerit vor und bildet sich beim Erhitzen von 132 Ammoniumphosphat mit 60  $\text{MgF}_2$  und überschüssigem  $\text{MgCl}_2$  im Kohlentiegel zur Rothglut. Grosse Kryst. SG. 3,12; monoklin (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 452; J. 1863. 141). Wagnerit enthält 4,5% FeO und CaO (Rammelsberg, Fuchs, Schw. 63. 269; v. Kobell, J. pr. [2] 7. 272; J. 1873. 1185; Rammelsberg, P. A. 64. 251, 405).

## Magnesium und Arsen.

**Magnesiumarsenid, Arsenmagnesium, Magnesiumarsenür**  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  wird beim Glühen eines Gemisches von Mg-Pulver und As im H-Strom erhalten (Parkinson, Soc. [2] 5. 127, 309). Braune, metallglänzende, schwer schmelzbare Masse, die an der Luft zerfällt (Parkinson).

**Magnesiumarsenit**  $\text{MgHAsO}_3$  (?) bildet sich beim Fällern einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigen Mg-Salzlsg. mit arsenigsaurem Alkali (Bloxam, Soc. 15. 281; Biedermann, Ladenb. Handb. 7. 24). Weisses Pulver, das bei 205° in Magnesiumpyroarsenit  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_5$  übergeht (Bloxam).

**Magnesiumorthoarseniat**  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wird entsprechend dem Zn-Salz durch Fällern einer Mg-Lsg. mit Trinatriumarseniat  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  erhalten (Ladenburg, Handb. 7. 24; Salkowski, J. pr. 104. 162; J. 1868. 234; Demel, J. 1879. 1279). Weisser, unlösl. Niederschlag.

**Monomagnesiumarseniat.**  **$\text{MgHAsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich beim Lösen von arsensaurem Ammoniakmagnesia in Essigsäure und Krystallisiren lassen (Schiefer, A. 112. 88). Farblose Kryst. (Schiefer, vergl. Graham-Otto II. Abth. 3. 745).

**Magnesiumkaliumarseniat**  $2\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  bildet sich bei Einwirkung von MgO auf Kaliumarseniat (Lefèvre, C. r. 110. 405 bis 408). Prismatische Kryst. (Lefèvre).

**$4\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$**  (Lefèvre l. c.). Prismen (Lefèvre).

**Magnesiumnatriumarseniat**  $2\text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  bildet sich bei Einwirkung von Natriumarseniat auf Mg-Salzlsg. (Lefèvre, C. r. 110. 405 bis 408). Kryst. in Blättern (Lefèvre).

**$4\text{MgO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$**  (Lefèvre l. c.).

**Magnesiumammoniumarseniat**  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird aus einer Mg-Salzlsg. auf Zusatz einer ammoniakalischen Arsensäurelsg. erhalten

(Wach, Schw. 59. 297; H. Rose, P. A. 76. 20; Graham-Otto 5. Aufl. 3. 745; Behrens, R. 10. 57). Kleine Kryst., die sich in 600 Thln.  $H_2O$  lösen (vergl. Levöl, Graham-Otto l. c.).

**Magnesiumcalciumarseniat** kommt als Pikropharmakolith vor (Naumann-Zirkel, Min. 12. Aufl. 525) und bildet kleine, kugelige und traubige, radialblättrige Aggregate. Chemische Zusammensetzung nach Stromeyer 46,97  $As_2O_5$ , 24,65  $CaO$ , 4,22  $MgO$  und 23,98  $H_2O$ .

$2MgHAsO_4 + 13H_2O$  wird durch Wechselersetzung oder Einträufeln von Arsensäurelsg. in eine Lsg. von Magnesiumacetat erhalten (Graham, A. 29. 24). Weisser Niederschlag (Graham-Otto l. c.).

**Magnesiummetaarseniat**  $Mg(AsO_3)_2$  (Ladenburg, Handb. 7. 24).

## Magnesium und Antimon.

**Magnesiummetaantimoniat**  $Mg(SbO_3)_2 + 12H_2O$  wird aus einer siedend ges. Lsg. von Natriumantimoniat auf Zusatz von  $MgSO_4$  gefällt (Heffter, P. A. 86. 418; 98. 293; Graham-Otto l. c.). Harte, glänzende Kryst., die bei  $100^\circ$  8 Mol., bei  $200^\circ$  10 Mol. und selbst bei  $300^\circ$  nur 11 Mol.  $H_2O$  verlieren (Heffter l. c.; Graham-Otto).

## Magnesium und Kohlenstoff.

**Magnesiumkarbid**, Kohlenstoffmagnesium (?) wird durch Glühen von Mg in Benzoldampf dargestellt (Parkinson l. c.). Schwarze, brüchige Masse (Gmelin-Kraut l. c.).

**Magnesiumkarbonat**  $MgCO_3$ ; MG. 83,79; 100 Thle. enthalten 47,62  $MgO$ , 52,38  $CO_2$ . Vorkommen. Findet sich in der Natur als Magnesit (Bitterspath, Talkspath, Giobertit oder Magnesitspath) und in Verbindung mit Calciumkarbonat als Dolomit.

**Darstellung.** Beim Erhitzen von  $Na_2CO_3$  mit  $MgSO_4$  im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis  $175^\circ$ , oder beim Erwärmen einer Lsg. von Magnesiumbikarbonat in einem mit porösen Stopfen, der  $CO_2$  nur langsam entweichen lässt, versehenen Gefäss auf  $155^\circ$  (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129; A. 80. 215). Durch Zersetzen von  $CaCO_3$  mit  $MgCl_2$  (Marignac). Neben  $MgO$  wird es erhalten beim Eindampfen einer Magnesiumbikarbonatlsg. im  $CO_2$ -Strom (Rose, P. A. 42. 366).

**Eigenschaften.** Rhomboëdrische Kryst., als Magnesit hexagonal, rhomboëdrisch (Dana's System 5. Aufl. 685; Sénarmont, Rose). Das Salz verliert beim Kochen mit  $H_2O$  etwas  $CO_2$ , beim Erhitzen auf 200 bis  $300^\circ$  alle  $CO_2$  (Rose, P. A. 83. 423). Nach Marchand und Scherer (J. pr. 50. 385; J. 1850. 299) lässt sich die  $CO_2$  selbst bei heftigstem Glühen nicht ganz austreiben. In  $H_2O$  unlösl.; enthält dasselbe aber  $CO_2$ , so löst sich  $MgCO_3$  um so mehr, je



stärker der auf dem Lösungsmittel lastende Druck ist. Löslichkeit von 1 Theil Magnesia alba in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  von  $5^\circ$  unter Druck von:

1 Atm. $\text{CO}_2$ in 761 Thln. $\text{H}_2\text{O}$	5 Atm. $\text{CO}_2$ in 110 Thln. $\text{H}_2\text{O}$
2 " " " 744 " "	6 " " " 76 " "
4 " " " 134 " "	

(G. Merkel, W. J. 1867. 697; J. 1869. 1242).

1 l  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. löst 5 g  $\text{MgCO}_3$ , in borsäuren Alkalien ist es ebenfalls lösl., es scheidet sich aus solchen Lsgn. beim Erwärmen aus und geht in der Kälte wieder in Lsg. (Wittstein, A. P. [3] 6. 40). Besitzt alkalische Reaktion (Pfleischl, Z. Phys. v. W. 5. 59). SG. des Magnesits 2,85 bis 3,1; Härte 4 bis 5. Bildungswärme in gefälltem Zustande 18,0 (Berthelot, Thomsen). Ueber Zusammensetzung des natürlichen Magnesits vergl. Rumpf (Verh. d. geol. Reichsanst. 1873. 312; J. 1873. 1193).

Verwendung. Magnesit dient zur Darstellung von  $\text{CO}_2$  und Bittersalz, Magnesia alba, feuerfesten Ziegeln etc. (C. Später, D.R.P. Nr. 48891. Kl. 75).

$\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erwärmen einer Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  oder in  $\text{MgSO}_4$ -Lsg., wenn die T. nicht bis zur Entwicklung von  $\text{CO}_2$  gesteigert wird (Nörsgaard, R. Danske Vid. Selsk. Skr. [5] 2. 54. [1850]). Feinkörniger Niederschlag, der beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  sich nicht verändert (Nörsgaard).

$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet wesentlich den Niederschlag, der beim Fällen einer  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 18 bis  $20^\circ$  entsteht (Nörsgaard). Weisser, amorpher Niederschlag, der lufttrocken die obige Zusammensetzung aufweist und beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  sich verändert (Nörsgaard).

$\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft (Berzelius, Schw. 31. 258) oder beim Erwärmen derselben auf  $50^\circ$  erhalten (Fritsche, P. A. 37. 304). Scheidet sich aus einem Lösungsgemisch von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaHCO}_3$  bezw. Natriumsesquikarbonat aus (Fourcroy, A. ch. 2. 278; Boussingault, A. ch. 29. 285) und aus einer unter Druck ges. Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  (Nörsgaard l. c.). Man fällt eine Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  mit ungenügender Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei einer T. von 0 bis  $10^\circ$  und lässt einige Tage bei der gleichen T. stehen (Fritsche l. c.; Soubeiran, J. Pharm. 13. 596; Favre, A. ch. [3] 10. 483). Beim Erwärmen von  $\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  unter  $\text{H}_2\text{O}$  auf 20 bis  $25^\circ$  (Nörsgaard l. c.). Glänzende, rhombische Nadeln (Marignac, Recherch. 56; Rammelsberg, Spl. 79), luftbeständig (Fritsche), verwittern aber in trockener Luft (Berzelius); verlieren in feuchter Luft beim Erwärmen auf  $25^\circ$   $\text{CO}_2$ , bei  $100^\circ$  15,27%  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  und enthalten bei  $300^\circ$  noch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  (Rose, P. A. 83. 443), beim Glühen wird  $\text{MgO}$  gebildet. Kocht man die Kryst. mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so entweicht  $\text{CO}_2$ , Gleiches geschieht beim Erwärmen in Wasserdampf auf  $100^\circ$  (Rose, Jacquelin, A. ch. [3] 32. 195; vergl. auch Fritsche, P. A. 37. 304). In  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl., 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $0^\circ$  0,15 Thle., bei  $6,5^\circ$  0,153, bei  $8^\circ$  0,155; bei  $16^\circ$  0,179 Thle. (Nörsgaard). Bei längerem Behandeln mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt Zersetzung in ein in Lsg. gehendes

saures Salz und ein unlösl. basisches (Berzelius, Bineau, A. ch. [3] 51. 301; J. 1857. 85).

$\text{MgCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird bei langsamem Verdunsten einer Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Marignac, Recherch. 54; J. 1855. 344; Damour, C. r. 44. 561; J. 1857. 85; vergl. Nörgaard l. c.). Glänzende, prismatische, monokline Kryst., die an der Luft verwittern (Marignac).

$\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus, und zwar in um so grösseren Mengen, je niedriger die T. beim Krystallisiren gehalten wird (Fritsche, P. A. 37. 305; Nörgaard l. c.). Durch Fäll. von  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit ungenügenden Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei niedriger T. (Nörgaard l. c., Jörgensen). Aus einer Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{MgSO}_4$  unter  $10^\circ$  (Nörgaard). Durchsichtige, tafelförmige, monokline Kryst. (Fritsche, Brooke, A. Phil. 22. 375; Rammelsberg, Handb. 155); Säulen (Nörgaard). Die Krystallform richtet sich nach der Darstellungsweise. An der Luft verlieren die Kryst. 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und werden undurchsichtig. In der Mutterlauge und in  $\text{H}_2\text{O}$ , vorausgesetzt, dass das Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$  nicht zugegen, halten sie sich bis  $+16^\circ$  unverändert, bei  $20$  bis  $25^\circ$  gehen sie in  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  über, bei  $50^\circ$  werden sie undurchsichtig und beginnen bei  $75^\circ$   $\text{CO}_2$  zu entwickeln; kocht man bis zur Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, so erhält man in Pseudomorphosen ein Salz von der Zusammensetzung  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nach Nörgaard beginnt die  $\text{CO}_2$ -Entbindung, wenn die Kryst. die Gefäßwandung nicht berühren, erst bei  $100^\circ$ . In Säuren lösll., 600 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $0$  bis  $7^\circ$  lösen 1 Thl. Salz, die Lsg. zeigt alkalische Reaktion, setzt langsam  $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ab und wird beim Kochen zersetzt.  $\text{CO}_2$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  löst bei  $0$  bis  $4^\circ$  unter 3 bis 4 Atm. etwa 9% feuchtes Salz,  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. nimmt bei 3 bis  $4^\circ$  etwa 4% auf; in Natriumkarbonat- oder -bikarbonatlsg. lösll. (Nörgaard, R. Danske Vid. Selsk. Skr. [5] 2. 54).

**Magnesiumkaliumkarbonat**  $\text{MgKH}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird beim Erwärmen einer  $\text{MgCl}_2$ - oder Magnesiumnitratlsg. mit überschüssigem Kaliumbikarbonat und Abkühlen der Lsg. erhalten (Berzelius, A. ch. 14. 370). Triklinoëdrische Kryst. (Berzelius; Marignac, A. Min. [5] 12. 59; J. 1857. 150). Verlieren bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und werden undurchsichtig, bei stärkerem Erhitzen entweicht  $\text{CO}_2$  und nach dem Glühen besteht der Rückstand aus  $\text{MgO}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt es in Kalium- und Magnesiumbikarbonat und  $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius). Nach Fritsche ist der nach dem Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  verbleibende Rückstand  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder bei niedriger T.  $\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird wie das eben beschriebene Salz dargestellt, nur unter Anwendung von Kaliumsesquikarbonat, oder wenn man die obige Mischung längere Zeit auf  $60$  bis  $70^\circ$  erw. (Deville, A. ch. [3] 33. 75; J. 1851. 309). Rhombische Prismen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  schnell zersetzt werden (Deville). Ueber ein beim Fäll. einer nicht bis zum Sieden erh.  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit überschüssigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entstehendes Doppelsalz vergl. Bonsdorf (A. ch. 20. 12; P. A. 18. 126); H. Rose (P. A. 84. 461).



**Magnesiumnatriumkarbonat.** Ueber die Einwirkung von Natriumkarbonat auf Mg-Salze vergl. Morveau, Mosander (P. A. 5. 505), Nörsgaard, Berzelius, Deville s. u.; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 488; Graham-Otto 5. Aufl. 2: 3. 751).

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  wird beim Erwärmen von Magnesia alba mit einer Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  auf 60 bis 70° erhalten (Deville, A. ch. [3] 33. 75; A. 80. 247; J. 1851. 309). Mikroskopische Kryst., die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen,  $\text{CO}_2$  und Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Deville).

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich bei niederer T. aus einer mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis fast zur bleibenden Trübung versetzten  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. aus. Durch Krystallisirenlassen eines Lösungsgemisches von 1 Thl.  $\text{MgSO}_4$  und 25 bis 30 Thln. einer 10%igen Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Nörsgaard, K. Danske Vid. Selsk. Skr. 1850. [5] 2. 54). Rhombische Prismen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden (Nörsgaard).

**Magnesiumammoniumkarbonat**  $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einem Lösungsgemisch von  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{MgCl}_2$  und überschüssigem Ammoniumkarbonat aus (v. Buchholz, Gren's Grundriss d. Ch. 1. 274; Guibourt, J. Ch. méd. 1. 418); beim Lösen von MgO in Ammoniumkarbonatlsg. (Wittstein, Rep. 57. 67). Durch Behandeln einer ges. Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  mit einer Lsg. von Ammoniumkarbonat (Favre, A. ch. [3] 10. 474; Berz. J. B. 25. 267). Beim Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu einer Ammoniumkarbonat enthaltenden Mg-Lsg. (Schaffgotsch, P. A. 104. 482; J. 1858. 606; Divers, Soc. 15. 196; J. 1862. 133). Durchscheinende, rhombische Kryst. (Döbereiner, Schw. 13. 320; Deville, A. ch. [3] 35. 463; Rammelsberg, Handb. 249). Verlieren an der Luft  $\text{NH}_3$ , hinterlassen beim Glühen MgO; durch  $\text{H}_2\text{O}$ , in dem es sich zuerst löst, wird das Salz unter Abscheidung von  $\text{MgCO}_3$  zerlegt (Favre, Divers).

$2\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt eine  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit überschüssigem Ammoniumbikarbonat (Deville, A. ch. [3] 35. 454; J. 1852. 327). Körniges, krystallisches Pulver (Deville). Nach Favre (A. ch. [3] 10. 474) hat das Salz die Zusammensetzung  $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie bei dem Salz mit  $9\text{H}_2\text{O}$ , aber unter Anwendung sehr niederer T. (Deville l. c.). Weisse, glimmerartige Kryst. (Deville), die nach Favre (l. c.) die Zusammensetzung  $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

**Magnesiumhydroxydcalciumkarbonat**  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CaCO}_3$  (?) findet sich als Predazit und Pencatit (nach Damour kein selbstständiges Mineral, sondern nur ein Gemenge) (Hauenschild's Untersuchungen; Naumann-Zirkel, Min. 12. Aufl. 453). Weisse körnige Massen. SG. 2,634; Härte 3,5 (Roth, J. pr. 52. 346; Dana's Syst. 5. Aufl. 708).

**Magnesiumcalciumkarbonat**  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ; MG. 183,55; mit 45,65  $\text{MgCO}_3$  und 54,35  $\text{CaCO}_3$ ; kommt als Dolomit oder Bitterspath vor. Entsteht beim Erhitzen von pulverisirtem Kalkspath mit  $\text{MgSO}_4$  im geschlossenen Glasrohr auf 200° (Morlot, P. A. 74. 591; J. 1847/48. 1291; Marignac, N. A. ph. nat. 10. 177; J. 1849. 811); beim Rothglühen von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  in einem verschlossenen Eisengefäß (Durocher, C. r. 33. 64; J. 1851. 869). Ueber die Entstehung beim Erhitzen von Lsgn.,

die Ca und Mg als Bikarbonate, oder solche, die  $MgCl_2$  oder  $MgSO_4$  neben  $CaCO_3$  enthalten, s. Hoppe-Seyler (Z. geolog. G. 27. 495), Moitessier (J. 1866. 178). Hexagonal-rhomboëdrische Kryst. Durch Glühen wird die an Mg gebundene  $CO_2$  zuerst ausgetrieben (Findeisen, Polyt. Notizbl. 1860. 81; W. J. 1860. 225). Bringt man vorher auf  $400^\circ$  erh. Dolomit mit  $H_2O$  in Berührung, so erhärtet er wie Cement (Deville, C. r. 61. 975; J. 1865. 174, 798; Hauenschild, Wien. Anz. 1870. 38). In  $CO_2$ -haltigem  $H_2O$  lösl.; 1 l  $H_2O$  von  $18^\circ$  und bei 750 mm mit  $CO_2$  ges., löst 0,31 g Dolomit (Hoppe-Seyler l. c.; Cossa, B. 1869. 697; J. 1869. 1242; Gorup-Besánez, A. Spl. 8. 230; J. 1871. 1214; Bischof, Chem. Geolog. 2. Aufl. 3. 78). In der Kälte in verd. Mineralsäuren und Essigsäure unlösl. (Dolomieu, J. Phys. 1791. 39. 1; Forchhammer, J. 1849. 814). Verhalten gegen  $CaSO_4$  Reinsch (N. J. Ph. 33. 204; Ch. C. 1870. 391), Findeisen (l. c.), gegen  $CaCl_2$  und NaCl Karsten (Salinenkunde 1847. 2, 280). Zusammensetzung des Dolomits Dana's System (5. Aufl. 683). SG. 2,8 bis 2,9. Härte 3,5 bis 4 (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 494).

Dient zur Darstellung von Bleioxychlorid, von  $MgCO_3$ , zur Darstellung von  $CO_2$ ,  $CaCl_2$  und  $MgCl_2$  etc. (Findeisen l. c.; v. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863. 34; Pattinson, D. 209. 467; Merkel, W. J. 1867. 213).

$3(MgCO_3 \cdot CaCO_3) + 2H_2O$  kommt als Hydrodolomit oder Hydromagnocalcit vor und bildet kugelige Konkretionen und Stalaktiten vom SG. 2,495 (v. Kobell, J. pr. 36. 304; Dana's Syst. 5. Aufl. 708). Nach den Untersuchungen von Rammelsberg und v. Kobell ist Hydrodolomit ein inniges Gemenge von Hydromagnesit und dolomitischem Kalk ungefähr im Verhältniss von 1:2 anzusehen.

$MgCO_3 \cdot CaCO_3 + 5H_2O$ . Eine gleiche Mol.  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  enthaltende wässrige Lsg. versetzt man mit einem geringen Ueberschuss von  $Na_2CO_3$  und lässt den entstandenen Niederschlag mehrere Wochen unter der Flüss. stehen (Hunt, Sill. Am. [2] 42. 49; J. 1866. 177). Durchsichtige, glänzende Prismen, die sich an der Luft trüben und beim Erhitzen dekrepitiren. Beim Erhitzen auf  $80^\circ$  wird der obige Niederschlag zu einer harten, durchsichtigen Masse, in Essigsäure schwer lösl.; längere Zeit auf  $130^\circ$  erh., liefert er ein dolomitartiges Doppelsalz (Hunt).

$7MgCO_3 \cdot 10CaCO_3 + 21H_2O$  (?) entsteht beim Behandeln einer aus gleichen Mol. bestehenden wässrigen Lsg. von  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  mit ungenügenden Mengen  $Na_2CO_3$  (Hunt l. c.). Prismatische Kryst. (Hunt).

Magnesiumbikarbonat  $Mg(HCO_3)_2$  (?) bildet sich beim Lösen von Magnesia alba oder Magnesit in  $CO_2$ -haltigem  $H_2O$  (Berthollet, N. Gehl. 3. 263; Cossa, B. 1869. 697; J. 1869. 1242). Nur in Lsg. bekannt, dieselbe reagirt alkalisch (Pfaff, Schw. 35. 418; Berthollet l. c.). Beim Erhitzen auf  $75^\circ$  trübt sich die Lsg., wird in der Kälte aber wieder klar, bei  $50^\circ$  scheidet sich  $MgCO_3 + 3H_2O$  ab, ebenso beim Abdampfen im Vakuum, wobei die Hälfte der  $CO_2$  entweicht (Soubeiran, J. Pharm. 13. 598). Eine unter Druck ges. Lsg. scheidet auf Zusatz von NaCl Magnesiumchlorid und Natriumbikarbonat aus (Weldon, Mechanics. Mag. 1866. 150; W. J. 1866. 127).



**Basische Magnesiumkarbonate.**  $3\text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit einem grossen Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , kocht den erhaltenen flockigen Niederschlag, bis er feinkörnig geworden, wäscht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus und kocht noch zweimal mit stets zu erneuerndem  $\text{H}_2\text{O}$  (Fritsche, P. A. 37. 310). Weisser, feinkörniger Niederschlag (Fritsche).

$4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet im Wesentlichen die als *Magnesia alba*, *Magnesia carbonica*, *Magnesia hydrocarbonica*, *Magnesia salis amari* bekannte Verbindung.

**Vorkommen.** Findet sich als Hydromagnesit am Vesuv, bei Kumi auf Negroponte, zu Hoboken in New Jersey etc.

**Geschichtliches.** Die *Magnesia alba* wurde im Beginne des 18. Jahrh. als Geheimmittel bekannt, die Bereitungsweise wurde von Valentini 1707 und von Slevogt 1709 veröffentlicht, ihre Bestandtheile erkannte jedoch erst Black 1756.

**Darstellung.** Durch Füllen einer konz. Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  oder durch Kochen des Salzes  $\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit reinem oder  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ . Der auf die eine oder andere Art erhaltene Niederschlag ist, ohne ihn vorher zu trocknen, noch zweimal mit neuen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  auszukochen (Fritsche l. c.). In der Technik benutzt man die Mineralwässer, Salzsoolen oder Mutterlaugen des Meerwassers. Enthalten dieselben keine Kalksalze, so können die Laugen direkt verarbeitet werden, besser aber scheidet man das  $\text{MgCl}_2$  durch Krystallisation erst ab, damit der grösste Theil der humusartigen Verbindungen, die bei der eventuellen Verarbeitung auf *Magnesia usta* sehr störend wirken, beseitigt wird.  $\text{MgCl}_2$  wird in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, so dass eine Lsg. von ca.  $28^\circ \text{Bé.}$  entsteht, von Fe befreit und schliesslich mit einer Sodalslg. von  $24^\circ \text{Bé.}$  vermischt. Das Hinzufügen der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. muss unter heftigem Umrühren geschehen, da anders durch Klumpenbildung ein ungleichmässiges Produkt erzielt wird. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der Niederschlag genügend gesetzt, er wird nun wiederholt gewaschen, zusammengepresst, in kupfernen Pfannen gerade bis zur beginnenden  $\text{CO}_2$ -Entwicklung gekocht und endlich an der Luft oder in Trockenkammern bei  $15^\circ$  langsam getrocknet (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4. 1071 bis 1074). In Bilin wird das Saidschützerwasser mit Hülfe der alkalischen Wässer von Bilin auf *Magnesia alba* verarbeitet (Oswald, A. P. [2] 70. 242; Ph. Centralbl. 1852. 622). Nach Durand (A. ch. 54. 312; A. 10. 140) mischt man in einer durch Dampf heizbaren Kufe die Lsg. von 100 Thln.  $\text{MgSO}_4$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und 125 Thln. Soda rasch durcheinander, erw. auf  $80^\circ$  zur Beseitigung der  $\text{CO}_2$ , wäscht den Niederschlag dreimal mit mässig warmem  $\text{H}_2\text{O}$  und trocknet ihn in Holzkästen ohne Boden mit Hülfe von Gypsplatten, später in geeigneten Trockenräumen. Findeisen behandelt geglühten Dolomit mit  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt aus dieser Lsg. durch Kochen oder Alkalikarbonat die *Magnesia alba* (W. J. 1860. 255; Polyt. Notizbl. 1860. 81; W. J. 1860. 255). Pattinson verwendet ebenfalls Dolomit als Rohmaterial, nur wird die Auflösung in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  unter Druck und das Ausfällen durch einen Dampfstrom vorgenommen

(W. J. 1863. 335; D. 209. 467; vergl. Polyt. Centralbl. 1860. 858; Hofmann's Report. by the Juries. London 1863. 34; Lemoine, Bl. Soc. d'Encour. 20. 363; Ch. C. 1873. 588). Eine Modifikation dieses Verfahrens wurde von Merkel ausgearbeitet (W. J. 1867. 213). Für pharmazeutische Zwecke mischt man die auf 60 bis 80° erw. Lsg. von kryst.  $\text{MgSO}_4$  und Soda unter starkem Umrühren mit einander, dabei muss  $\text{MgSO}_4$  im Ueberschuss vorhanden sein. Der unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  sich bildende Niederschlag wird abgepresst, mit  $\text{H}_2\text{O}$  von 50 bis 60° angerührt, ausgewaschen und getrocknet (Schmidt, Pharm. Ch. 1. 667 bis 668).

**Eigenschaften.** Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, das im Handel in leicht zerreiblichen Stücken von Ziegelform vorkommt. Entwickelt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CO}_2$ , verliert beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (H. Rose, P. A. 83. 443) und zerfällt bei 300° vollständig in  $\text{MgO}$  und  $\text{CO}_2$ . In verd. Säuren lösl., in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl., 1 Thl. *Magnesia alba* löst sich in 2500 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 18° und 9000 Thln. von 15° (Fyfe); in 5071 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 15° (Kremers, P. A. 85. 247); in 10000 Thln. kaltem oder kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  (Bineau, A. ch. [3] 51. 299; J. 1857. 85). Vergl. Magnesiumkarbonat S. 444).  $\text{NH}_4$ -Salze erhöhen die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  (Wittstein l. c.; A. Vogel, J. pr. 7. 455). Die wässrige Lsg. von *Magnesia alba* reagirt schwach alkalisch (Pfleischl l. c.). In der Kälte in den Lsgn. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  lösl., beim Erhitzen dieser Lsgn. fällt ein Theil der *Magnesia alba* wieder aus (Longchamp l. c.); in  $\text{BaCl}_2$ -,  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. ebenfalls lösl. (Karsten, Phil. Ch. 1843. 190). Die im Handel vorkommenden Sorten von *Magnesia alba*, bezeichnet mit *Magnesia anglica*, *crystallisata* und *germanica*, entsprechen nach Kraut der Formel:  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Gmelin-Kraut II. 2. 435; vergl. ferner über die Zusammensetzung G. Rose, P. A. 42. 366; H. Rose, P. A. 83. 435; Berzelius; Joulin, A. ch. [4] 30. 271; Gmelin-Kraut l. c.; Nörsgaard l. c.). Hydromagnesit zeigt monokline Kryst.; SG. 2,14 bis 2,18; Härte 3,5; häufiger kryptokrystallische Knollen. Härte 1,5 bis 2 (Dana's System 5. Aufl. 707).

**Verwendung.** In der Medizin als gelindes Abführmittel, ferner als Farbenverdünnungsmittel, zu Putz- und Zahnpulver (Muspratt, Techn. Ch. 4. 1076). Zur Darstellung von *Magnesia usta* und  $\text{CO}_2$  (Schwarz, D. 186. 25), Magnesitziegeln (Schwarz, D. 186. 27; v. Haller, Deutsche Ind.-Ztg. 1867. 216), Mg-Salzen etc.

$4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 + 6$  oder  $7\text{H}_2\text{O}$  bildet sich durch Fällen einer kochenden Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Weiterkochen, bis die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  aufhört, und Trocknen des Niederschlages an der Luft (H. Rose l. c.). Weisser, dichter Niederschlag (H. Rose).

$4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. in der Kälte mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Berzelius, Berz. J. 17. 158).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  wird durch Kochen von  $\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder Kochen einer Lsg. von  $\text{MgCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen des erhaltenen Niederschlages erhalten (Fritsche, P. A. 37. 310); ferner beim Vermischen von kalten konz. Lsgn. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Erhitzen des Niederschlages auf 100° (H. Rose,



P. A. 83. 423; 84. 461; J. 1851. 303). Weisses, körniges Pulver; ein häufiger Bestandtheil der Magnesia alba (Fritsche l. c.; Gmelin-Kraut II. 2. 434).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man vermischt eine Lsg. von gleichen Mol.  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und trocknet bei  $100^\circ$  (H. Rose, P. A. 83. 423; 84. 461; J. 1851. 303).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine kochende  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , kocht anhaltend und trocknet an der Luft (H. Rose l. c.).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  wird durch Vermischen kochender Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Auswaschen mit warmem  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen an der Luft erhalten (H. Rose l. c.).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird wie das eben beschriebene Salz, nur unter Anwendung von kalten konz. Lsgn. und Trocknen bei  $60^\circ$  dargestellt (H. Rose l. c.).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Vermischen von kalten konz. Lsgn. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Trocknen des Niederschlages bei  $60^\circ$  (H. Rose l. c.). Man vermischt Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , die in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  7,7 Thle. wasserfreies Salz enthalten (Jacquelin, A. ch. [3] 32. 196; J. 1850. 300). Kurze Nadelgruppen (Jacquelin l. c.).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  wird wie die eben beschriebene Verbindung erhalten, den Niederschlag trocknet man jedoch an der Luft (H. Rose l. c.).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen des Niederschlages an der Luft (H. Rose l. c.).

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$  fällt aus einer Lsg. von Magnesiumbikarbonat bei langem Stehen aus (Kittel, Pharm. Viertelj. 6. 421; J. 1857. 150). Wasserhelle, glänzende Sterne (Kittel).

$6\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung konz., kalter, gleiche Mol. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthaltenden Lsgn. auf einander (Rose l. c.).

$6\text{MgO} \cdot 5\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Jacquelin l. c.).

**Magnesiumcyanid**, Cyanmagnesium  $\text{Mg}(\text{CN})_2$  wird durch Glühen von Kaliummagnesiumeiscyanür und Auslaugen des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Schulz, J. 1856. 436). Weniger leicht zersetzlich, als  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  (Schulz, J. 1856; Beilstein, Hdb. d. org. Ch. 1. 1112).

**Magnesiumferrocyanür**  $2\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (?). Darstellung siehe Bette (A. 22. 152; 23. 115); Verbindung mit  $\text{NH}_3$  Bunsen (A. 16. 163), Beilstein (Hdb. d. org. Ch. 1. 1118). Nach Wyrubow kryst. die Verbindung mit  $7\text{H}_2\text{O}$  (A. ch. [5] 8. 444; J. 1876. 313).

**Magnesiumkaliumferrocyanid**  $5\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung siehe Wyrubow (A. ch. [5] 8. 444; J. 1876. 313).

**Magnesiumkaliumferriocyanid**  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{K}(\text{CN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ . Darstellung siehe Reindel (A. 1868. 302).

**Magnesiumrhodanid**, Rhodanmagnesium, Magnesiumsulfo-  
cyanid  $\text{Mg}(\text{CNS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von Magnesia in  $\text{HCNS}$  und Verdunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  und Weingeist lösl. Kryst. (Meitzendorff, P. A. 56. 71).

## Magnesium und Silicium.

**Magnesiumsilicid, Siliciummagnesium  $Mg_2Si$ .** Darstellung. Durch Erhitzen eines pulverisirten Gemisches von 40 Thln. geschmolzenem  $MgCl_2$ , 35 Thln. Kieselfluornatrium, 10 Thln.  $NaCl$  und 20 Thln.  $Na$  im hessischen Tiegel (Wöhler, A. 107. 113). Man bringt in einen hessischen Tiegel eine Schicht geschmolzenes und gepulvertes  $NaCl$ , darauf die Hälfte eines Gemisches von 2,5 Thln.  $NaCl$ , 7 Thln. Kieselfluornatrium und 2,5 Thln.  $Mg$ , darauf die andere Hälfte des obigen Gemisches und erh. im Windofen (Geuther, J. pr. 95. 424). Durch Erhitzen von 1 g Quarzsand mit 1,5 g  $Mg$ -Pulver ( $SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO$ ) (Gattermann, B. 1889. 186; vergl. auch Martius, A. 107. 112). Metallglänzende Blättchen (Wöhler). Glänzende Kryst., die die Zusammensetzung  $Mg_3Si_2$  ( $2Mg_2Si + MgSi$ ) besitzen (Geuther); entwickeln mit konz.  $HCl$  an der Luft entzündlichen Siliciumwasserstoff ( $Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$ ).

**Magnesiumsilikate.** Olivin, Peridot  $Mg_2SiO_4$ , neutrales Magnesiumorthosilikat, bildet rhombische Kryst. oder derbe Massen. Härte 6 (Naumann-Zirkel, Mineralogie 583). Die schönfarbigen und klaren Varietäten, Chrysolithe genannt, finden als Edelsteine Verwendung. Olivin erhält man nach Ebelmen durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure, Magnesia und Borsäure, auch durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Magnesia und Pottasche. Nach Hautefeuille schmilzt man Kieselsäure mit Magnesia und  $MgCl_2$ .

**Estatit  $MgSiO_3$**  findet sich im Serpentin. Bildet sich beim Zusammenschmelzen von  $SiO_2$  und  $MgO$ . Blätterige Massen. Estatit erhielt Ebelmen nach derselben Methode wie Olivin und Hautefeuille durch starkes Erhitzen von  $SiO_2$  mit  $MgCl_2$ . Nach Meunier bilden sich durch Einwirkung von  $SiCl_4$  und Wasserdampf auf  $Mg$  bei beginnender Rothglut mikroskopische Prismen von Estatit. Diese Estatite scheinen in die monokline Reihe der Pyroxene zu gehören.

**Talk  $H_2Mg_3Si_4O_{12}$**  (Rammelsberg). Im reinen Zustande schneeweisses, perlmutterglänzendes, weiches Mineral, das in monoklinen oder rhombischen Kryst. vorkommt, dient zum Schmieren von Maschinen, zur Darstellung von Schminke, zum Zeichnen auf Glas, Seide und Tuch, zum Poliren von Glas und Metall, als Einstreupulver in Stiefel und Handschuhe, zum Entfernen von Fettflecken etc. (Muspratt, Techn. Chem. 4. 1090).

**Speckstein, Steatit ( $\sigma\tau\alpha\acute{\alpha}\rho$  = Talg).** Dichte, krystallin. Varietät des Talks, dient zu Skulpturarbeiten, zur Herstellung von Pfeifenköpfen und Gasbrennern, für Wasserleitungsröhren etc. (Muspratt, Techn. Chem. 4. 1090).

**Serpentin  $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$**  (Rammelsberg). Schwarzgrünes bis rothbraunes, gesprenkeltes Mineral, das frisch gebrochen sehr weich ist, durch Liegen an der Luft aber grosse Härte erlangt, dient zur Herstellung von Kunstgegenständen, Reibschalen, Tellern, Leuchtern,



Vasen etc., zur Darstellung von Bittersalz, zu Schachtofengestellen, Herd- und Brandmauern etc. (Muspratt l. c.).

**Meerschaum**  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weiches, amorphes Mineral von weisser bis grauweisser Farbe; kommt in Knollen im Serpentin und Kalk vor, dient zu Schnitzereien und Drechslerarbeiten, besonders zur Herstellung von Pfeifenköpfen und Cigarrenspitzen (Ph. C. 1866, Nr. 48, 49; Hager, Industrieblätter 1867, Nr. 31).

$3(\text{MgSiO}_3) + 5\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällen einer Mg-Lsg. mit kryst. kiesel-saurem Natrium erhalten (Muspratt, Techn. Chem. 4. 1091). Weisser, gallertartiger Niederschlag.

Magnesiumsilikate von geringer Bedeutung sind: **Antigorit**  $(\text{Mg})_4 \cdot (\text{SiO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; **Pikrophyllit**  $(\text{MgO})_3 \cdot (\text{SiO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; **Pikrosmin**  $(\text{MgO})_3 \cdot (\text{SiO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Magnesiumcalciumsilikate** sind im Mineralreich sehr zahlreich vertreten: Asbest oder Amianth, Hornblende oder Amphibol  $(\text{MgO})_3(\text{SiO}_3)_2 \cdot (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3)_3$ , Augit, Pyroxen, Diopsid, Diallag etc. (Naumann, Min. 12. Aufl. 667).

### Magnesium und Zirkonium.

**Magnesiumzirkoniumoxyd**, Zirkonerdemagnesia wird durch längeres Erhitzen eines Gemenges von  $\text{SiO}_2$ , Zirkonerde und überschüssigem  $\text{MgCl}_2$  in einem Pt-Tiegel, dessen Boden mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bedeckt ist, bis zur Weissglut erhalten (Hiortdahl, C. r. 61. 215). Nach obiger Darstellung erhält man ein Gemenge von octaëdrischem Periklas und prismatischen Kryst. von rhombischem Habitus, die durch Behandeln mit verd.  $\text{HCl}$  sich von der Schmelze nicht trennen lassen (Hiortdahl).

**Magnesiumzirkoniumfluorid**, Fluorzirkoniummagnesium  $\text{MgFl}_2 \cdot \text{ZrFl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Man behandelt  $\text{MgO}$  mit einer sauren Lsg. von Fluorzirkonium und entzieht dem entstandenen Niederschlage das Doppelsalz durch  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. ch. [3] 60. 257; J. 1860. 134). Glänzende, kleine, sechsseitige, monokline Tafeln, die beim Lösen einen Rückstand von  $\text{MgO}$  und Zirkonerde hinterlassen; verd.  $\text{HCl}$  vermag daraus nur einen Theil des Mg aufzunehmen (Marignac).

### Magnesium und Zinn.

**Magnesiumstannat** (Moberg, Berz. J. 22. 142).

### Magnesium und Kalium.

**Magnesiumkaliumoxyd** (?). 50 Thle.  $\text{MgO}$  lösen sich in 100 Thln. geschmolzenem  $\text{KOH}$  (Meunier, C. r. 60. 557; J. 1865. 163; vergl. auch Grouvelle, A. ch. 17. 354).

## Legirungen.

Die Darstellung der Mg-Legirungen hat wegen der leichten Verbrennlichkeit und Oxydirbarkeit des Metalls ziemliche Schwierigkeiten. Die meisten Metalle werden schon durch einen ganz geringen Mg-Gehalt ausserordentlich spröde, so dass eine technische Verwendung solcher Legirungen fast ausgeschlossen erscheint.

**Magnesium und Antimon** (Parkinson, J. pr. 101. 375).

**Magnesium und Wismuth** (Parkinson l. c.).

**Magnesium und Zinn** wird durch Zusammenschmelzen der Metalle im H-Strom dargestellt (Parkinson, Soc. [2] 5. 117; J. 1867. 196). Sehr spröde. Eine Legirung von 85 Sn und 15 Mg ist hart, spröde, rothblau und zerlegt das  $H_2O$  bei gewöhnlicher T. (Phipson, Proc. R. Soc. 13. 217; J. 1864. 193).

**Magnesium und Kalium** wird durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im H-Strom erhalten (Phipson, Proc. R. Soc. 13. 217; J. 1864. 193). Hämmerbar, zerlegt  $H_2O$  bei gewöhnlicher T. (Phipson l. c.).

**Magnesium und Natrium.** Darstellung der K-Verbindung entsprechend (Parkinson, Soc. [2] 5. 120; J. 1867. 196). Silberweiss, glänzend, weich, zersetzt  $H_2O$  bei gewöhnlicher T. (Parkinson l. c.; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 487).

Stavenhagen.



## Zink.

Zn; AG. 64,88; W. 2.

Geschichtliches. Basilius Valentinus und Paracelsus erwähnen im 15. Jahrh. zuerst den Namen „Zink“, geben aber nicht an, aus welchen Rohstoffen das Metall gewonnen wurde. Agricola, Mathesius, Libavius u. A. gebrauchen im 16. Jahrh. „Zink“ für Zinkerze; erst Glauber erkannte 1657, dass Galmei ein Zinkmineral sei. Kunkel (1700) und Stahl (1718) beobachteten bei der Messingdarstellung mittelst Galmei und Cu, dass aus ersterem sich bei der Reduktion ein Metall abscheide. Henkel (1725), von Swab (1742) und Markgraf waren die Ersten, die das Metall aus Galmei herstellten. Schon seit 1730 hatte die Zinkgewinnung in England in der Zinkhütte von Champion bei Bristol im Grossen stattgefunden, und soll die englische Zinkgewinnung von den Chinesen entlehnt sein. An die englische Methode schlossen sich dann auf dem Kontinente zahlreiche andere an, die Kärnthner Methode vom Bergrath Dillinger (1799), die schlesische, die belgische und andere (Ladroit, Pariser Ausstellungsbericht 1869. 36, 37. 23; Vogel, Das metallische Zink. München 1861; Thum, Mining. J. 1869. 982; Karmarsch, Geschichte der Technologie 1872. 276; Sill. Am. 3. [2] 168; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1143).

Vorkommen. Die wichtigsten Zinkerze sind Zinkblende  $\text{ZnS}$ , Zinkspath (Galmei)  $\text{ZnCO}_3$ , Kieselzinkerz (Galmei)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , Willemit  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  etc. Von den bekannten Zinkerzlagern kommen die in Belgien und Westfalen in der devonischen, die schlesischen und badischen in der Triasformation, die in den Cevennen in der Trias- bis Liasformation und die in Spanien (Provinz Santander) in der Kreide vor; ausgedehnte Zinkerzlager besitzt ferner Sardinien bei Ingurtosu, Genamare, Monte-Poni etc. (B. H. Z. 1864. 367; Preuss. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 15. 239; Mining. Mag. [2] 1. 46; B. H. Z. 1875. 357; Laur, Bl. de la soc. de l'ind. min. 1875. 5; 1. 89; 2. 275; Engin. and Min. J. New-York 1874. 18; 3. 37; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1146). Andere Erze, die zuweilen zur Zn-Gewinnung dienen, sind: Zinkblüthe oder Hydrozinkit  $\text{Zn}_3\text{CO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnCO}_3 + 2\text{Zn(OH)}_2$  (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1158), Roth-

zinkerz oder Zinkit  $\text{ZnO}$  (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1161) und Franklinit  $(\text{Zn}, \text{FeMn})\text{O} + (\text{Fe}_2, \text{Mn}_2)\text{O}_3$  (B. H. Z. 1866. 29). Als seltenere Zinkerze sind zu erwähnen: Zinkfahlerz  $\text{CuZnFe}_2\text{As}_2\text{S}_7$ , Voltzin  $\text{ZnO} + 4\text{ZnS}$ , Aurichalcit, Buratit, Köttigat  $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$ , Adamin  $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ , Moresnetit  $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{28} + 9\text{H}_2\text{O}$ , Gahnit oder Automolit  $(\text{Zn}, \text{MgFe})(\text{Al}_2\text{Fe}_2)\text{O}_4$ , Rathit  $\text{Zn}, \text{CuFeS}$ , Zinkvitriol etc. (Muspratt l. c.). Gediegenes Zink hat sich als grosse Seltenheit bei Victoria in Australien gefunden. Zink kommt ferner in der Asche der auf den Galmeihügeln der Rheinprovinz wachsenden *Viola calaminaria* (Braun, Pharm. Centralbl. 1854. 173), in der Leber des Menschen und Kalbes, im Ochsenfleisch, in Hühnereiern, in Weizen, Gerste, Bohnen, Kleeblättern und Runkelrüben vor (Lechatier, B. 1877. 892; D. 224. 655; Matzkewisch, B. 1878. 680).

a) Darstellung in der Technik. Fast sämtliche Zinkgewinnungsmethoden bezwecken die Ueberführung des in den Erzen enthaltenen Zn zuerst in Oxyd, die Reduktion des erhaltenen Oxydes bei Weissglühhitze und Kondensation des dampfförmigen Metalles, z. B.  $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ ; entsprechend diesen Gesichtspunkten kommen bei der metallurgischen Gewinnung des Zn folgende Operationen vor:

Vorbereitungsarbeiten, d. h. Ueberführung des in den Erzen enthaltenen Zn in  $\text{ZnO}$ , durch Brennen oder Calciniren, wie beim Galmei, oder durch Rösten, wie bei den Blenden. Das Brennen des Galmei kann vorgenommen werden in Haufen und Stadeln (Nordspanien), in Muffeln (schlesische Methode) oder in eigens hierzu konstruirten Schachtöfen. Je nach der Konstruktion der letzteren, ob der Galmei in abwechselnden Schichten mit dem Brennmaterial aufgegeben wird oder ob nur Erhitzung durch die Flamme des Brennmaterials — Flammöfen —, ergeben sich verschiedene Calcinierungsmethoden (Thum, B. H. Z. 1859. 405, 424; 1860. 3, 29; 46. 97; 1875. 1, 357; 1876. 117, 137; Klemann, Die Zinkgewinnung in Oberschlesien. Breslau 1860; Vogel, Das Zink. München 1861; Wabner, B. H. Z. 1867. 299; Laur, B. H. Z. 1876. 6; Beio, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenkde. 1878. 41; Braun, Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1879. 8; Lesoinne, D. 138. 275; J. 1855. 848; Müller, Rep. chim. appl. 4. 381; J. 1862. 651; D. 171. 203).

Das Rösten der Zinkblenden geschieht in freien Haufen oder in Schachtöfen mit Flammenfeuerung etc.  $\text{ZnS} + 3\text{O} = \text{ZnO} + \text{SO}_2$ ;  $\text{SO}_2$  geht durch Einwirkung von Luft in  $\text{SO}_3$  über und bildet mit  $\text{ZnO}$   $\text{ZnSO}_4$ ; letzterer Vorgang ist ein grosser Uebelstand der Blendenröstung in Haufen, da  $\text{ZnSO}_4$  nur bei den höchsten Tn.  $\text{SO}_3$  abgibt (B. H. Z. 1862. 360; 1866. 59, 277, 278; 1871. 183, 239; 1872. 200; 1874. 277; 1875. 69; 1876. 134, 154, 202; 1878. 398; D. 216. 334; Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenkde. 1871. 15). An das Brennen bezw. Rösten reiht sich dann die Zerkleinerung der durch jene Operationen erhaltenen Produkte.

Die nun folgende Zinkgewinnung, die auf der Reduktion von  $\text{ZnO}$  durch C und Verdichtung der erhaltenen Zn-Dämpfe beruht, wird in Destilliröfen, die bezüglich ihrer Konstruktion grosse Verschieden-



heiten aufweisen, vorgenommen (Muspratt, Techn. Chem. 7. 1202). Zu allen Zeiten sind für die Zinkgewinnung zahlreiche Verfahren, die die oben beschriebenen Methoden modifizierten oder die Gewinnung auf nassem Wege bzw. elektrolytischem Wege bezweckten, ausgearbeitet worden. Vergl. hieüber Swindel (Ch. G. 1851. 420; J. 1851. 679), Thum (B. H. Z. 1877. 369; 1878. 302; J. 1878. 1007), E. Walch (D.R.P. Nr. 43471), Siemens und Halske (D.R.P. Nr. 42243), Kiliani (Monit. scientif. [3] 14. 13; Ch. Ind. 1883. 264), Letrangé (Monit. scientif. [3] 14. 15; Ch. Ind. 1883. 265), Rohannon (Ch. N. 34. 190), Th. Lange und B. Kosmann (Fr. 1891. 429), James (D.R.P. Nr. 64465); A. Pertsch (D.R.P. Nr. 66185), Siemens und Halske (D.R.P. Nr. 66592). Käufliches Zn enthält meist C, Mn, S, As, Sb, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Al, das aus Freiberg auch In (Kosmann, D. 261. 176; Wittstein, Rep. 55. 193; Jacquelin, C. r. 14. 636; J. pr. 26. 298; Elliot und Strober, Sill. Am. [2] 31. 142; Ch. C. 1860. 932; Aldendorf, P. A. 128. 466; J. 1866. 219; Gmelin-Kraut 3. 2; Schäuffele, J. ch. med. [3] 6. 173; J. 1850. 320).

b) Darstellung im Laboratorium. Behufs Reinigung unterwirft man Rohzink der Dest. (Wittstein, Rep. 61. 220; Jacquelin, A. ch. [3] 7. 199; Berzelius und Dulong, A. ch. 15. 388) oder man erh. 1 Thl. granulirtes Zn mit 0,25 Thln.  $\text{KNO}_3$  in einem Tiegel bis zur lebhaften Entzündung der Masse und giesst das nun von As und Fe freie Zn aus (Mellet, J. Ph. 27. 625). As-freies Zn erhält man durch Behandeln des granulirten Metalls mit einer Mischung von Schwefelblume und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder durch Einbringen von Kugeln aus gebranntem Gyps und grob gepulvertem S in geschmolzenes Zn (Gunning, J. 1868. 238; F. Stolba, Ch. N. 49. 150; Bonnet und Schwake, A. 9. 184); durch Zusammenschmelzen mit Salpeter und  $\text{ZnCl}_2$  (Lescœur, C. r. 116. 58). Fe-freies Zn wird durch Reduktion von reinem  $\text{ZnCl}_2$  mit Na erhalten (Rohannon, Ch. N. 34. 190). Durch Dest. von reinem  $\text{ZnO}$  mit Kienruss gewinnt man chemisch völlig reines Zn.

Eigenschaften. Das metallische Zn besitzt eine bläulichweisse Farbe, zeigt grob krystallin. Bruch und die folgenden Krystallformen: hexagonale Pyramiden (Stolba, J. pr. 89. 122; 96. 178; J. 1863. 236; 1865. 161), regelmässige sechsseitige Säulen (Nöggerath, P. A. 39. 324), rhombische Säulen (Laurent und Holms, A. ch. 60. 333), rhombische Prismen (Warren de la Rue, Phil. Mag. 27. 270), Pentagonal-dodekaëder (Nicklès, A. ch. [3] 22. 37; J. 1847, 48. 434; G. Rose, Berl. Akad.-Ber. 1852. 26; J. 1852. 390), hexagonale Prismen (G. Rose, P. A. 83. 126; J. 1850. 25), Rhomboëder (G. Rose, P. A. 107. 448; J. 1859. 195; vergl. Mem. of the Amer. Acad. New. Ser. 8. 27; Ch. C. 1861. 279; Williams und Burton, Am. 11. 219 bis 227; B. 1889 c. 532; Morse und Burton, Am. 10. 311; B. 1888 c. 884). Geschmolzenes Zn erstarrt in feinkörnigem, bis zum Glühen erh. in grossblättrigem Gefüge (Bolley, A. 95. 294; J. 1855. 366), nach dem Schmelzen gebogen zeigt es ein dem Sn ähnliches Geräusch, zerspringt unter dem Hammer, wird aber durch geringen Druck unter Verlust seines krystallischen Gefüges vollständig dehnbar. Bei 100 bis 150° zeigt es die grösste Dehnbarkeit (Hobson und Sylvester, Gilb. 24.

404), bei  $205^{\circ}$  ist es so spröde, dass es gepulvert werden kann (A. 34. 85). SG. des festen Zn 7,2, des flüss. 6,48 (Roberts und Wrightson, A. Suppl. 5. 817), des nach dem Schmelzen erstarrten 6,81, des gereinigten 9,154, des gewalzten 7,1908 (Gmelin-Kraut 3. 4). Der Pressung ausgesetzt zeigt das SG. des Zn folgende Veränderlichkeit:

vor der ersten Pressung	nach der ersten Pressung	nach der zweiten Pressung
7,142 T. $16^{\circ}$	7,153 T. $16^{\circ}$	7,150 T. $16^{\circ}$

(Spring, B. 1883. 2723; Bl. [2] 40. 515; Belg. Akad. Bl. [3] 6. 507).

Zn schmilzt nach Black bei  $260^{\circ}$ , nach Morveau bei  $374^{\circ}$ , nach Daniel bei  $412^{\circ}$ , nach Person bei  $433,3^{\circ}$  (Gmelin-Kraut 3. 4). Beim Erkalten zieht es sich nach Marx (Gmelin-Kraut 3. 4) zusammen, nach Nies und Winkelmann (J. 1880. 1247; Spl. 5. 817) dagegen tritt Volumenvergrößerung ein. Sied.  $940$  bis  $954^{\circ}$  (Deville und Troost, C. r. 90. 727; J. 1880. 89),  $930^{\circ}$  (Violette, C. r. 94. 720),  $891^{\circ}$  (Becquerel, J. 1863. 25). Spez. Wärme des dest. Zn 0,09393 (Schüler und Wartha, B. 1875. 1016; J. 1875. 52). Im Vakuum verflüchtigt sich Zn schon bei  $184^{\circ}$  und ist sublimierbar (Demarçay, C. r. 95. 183; Schuller, A. ch. [2] 18. 317 bis 325; J. 1883. 132).

Zn verbrennt, bis zum Glühen an der Luft erh., mit blendender, blauweisser Flamme zu Zinkoxyd, bei gewöhnlicher T. und trockener Luft bleibt das Zn blank, überzieht sich indessen bei Gegenwart von  $H_2O$  allmählich mit Hydroxyd; ist gleichzeitig  $CO_2$  zugegen, so bildet sich eine wasserhaltige, basisch-kohlensaure Verbindung (Pettenkofer, J. 1856. 788; Bolzano, D. 173. 107; v. Bonsdorff, P. A. 42. 325; Calvert und Johnson, Ch. N. 11. 171; J. 1856. 788). Bringt man Zn in  $H_2O$ , das  $\frac{1}{300}$  KOH enthält und der Luft ausgesetzt ist, so wird es erst grau und bildet dann Blättchen von Zinkkarbonat (A. Vogel, J. pr. 14. 107; Langlois, J. ph. [4] 2. 320). Reines  $H_2O$  wird von Zn in der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis zersetzt (Berzelius, Thomsen, K. Dansk. Vid. Selsk. Skr. [5] 3. 160; J. 1854. 35; Bonsdorff, Boutigny, Ann. d'Hyg. publ. 17. 290; Davy, N. Edinb. Phil. J. 17. 47; Cooke, Sill. Am. [2] 18. 219; J. 1854. 359; Regnault, A. ch. 62. 350; Deville, A. ch. [3] 43. 477). Nach Berzelius, Thomsen und Cooke zersetzt Zn kochendes  $H_2O$ . Mit allen verd. Säuren entwickelt das Metall H, je reiner es ist, desto langsamer erfolgt Lsg., ausser wenn es mit Pt oder einem anderen elektronegativen Metall in Berührung ist (Millon, P. A. 66. 449). Nach J. M. Weeren (B. 1891. 1785) löst sich chemisch reines Zn deswegen in verd. Säuren so schwer, weil es sich im Augenblick des Eintauchens sofort mit einer verdichteten H-Atm. umgibt, die ein weiteres Angreifen der Säure verhindert. Druckentlastung und Kochen befördert daher die Lsg. Beim unreinen Zn wird der H nicht an diesem selbst frei, sondern an den verunreinigenden Beimengungen, so dass sich Metall und Säure fortgesetzt ungestört umsetzen können (vergl. auch Pullinger, Soc. 1890. 815; B. 1890c. 731). Zusatz von Quecksilberchloridlsg. verzögert die Auflösung in  $H_2SO_4$  (H. Rose); Chlornatriumlsg. löst Zn unter Entwicklung von H und Bildung von Chlorzinknatrium und  $Zn(OH)_2$  (Siersch,



A. W. 55. [2] 97; J. 1867. 257). Zn reduziert beim Glühen  $\text{CO}_2$  zu CO,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erwärmen und liefert mit Phosphorsäure ein Gemenge von Phosphorzink und Zinkphosphat. Die Säuren des Se, Cl, Mo und As, sowie  $\text{HNO}_3$  werden gleichfalls zersetzt, aus den in Säuren gelösten Oxyden des As, Sb, Fe, Bi, Cd, In, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Ag, Au, Pt, Pb, Rh, Ir und Os scheidet Zn das entsprechende Metall aus; den in Säuren gelösten oder vertheilten höheren Oxyden des Ti, Wo, Mo, Cr, V, U und Mn wird O entzogen (Gmelin-Kraut 1875. 6. Aufl. 3. 6). Ueber Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf Zn vergl. Montemartini (G. 22. [1] 277).

Die Salze des Zn sind meist farblos, in  $\text{H}_2\text{O}$  oder, wenn darin unlösl., in HCl lösl., zeigen einen widrigen, herben Geschmack, saure Reaktion und bewirken Erbrechen. Nach dem Glühen hinterlassen sie  $\text{ZnO}$ , das, mit Kobaltnitrat befeuchtet und gegläht, sich grün färbt; mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vor der reduzierenden Löthrohrflamme behandelt, liefern die Zn-Salze einen weissen Beschlag der Kohle.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus den Lsgn. des Zn in Essigsäure und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg) alles Zn als wasserhaltiges  $\text{ZnS}$ , Schwefelammonium fällt alle Zn-Salze als  $\text{ZnS}$ , das in Alkalien unlösl., in Essigsäure wösl. ist.  $\text{NH}_3$ , KOH und NaOH geben eine Fällung von gallertartigem  $\text{Zn(OH)}_2$ , im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl.; aus dieser Lsg. fällt beim starken Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder beim Kochen  $\text{Zn(OH)}_2$  aus. Alkalikarbonate füllen basisches Zinkkarbonat, in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lösl., in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unlösl.  $\text{CaCO}_3$  gibt in der Kälte keine Fällung (Fuchs, Schw. 62. 191), in der Siedehitze tritt jedoch vollständige Zersetzung durch die Carbonate von Ca, Ba, Sr und Mg ein (Demarçay, A. 11. 240).  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  gibt einen weissen Niederschlag,  $\text{K}_6\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}$  einen gelbrothen, KCN einen weissen im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Zn vermag die eigenen Salze zu reduzieren, wenn es das leichter oxydirbare Element einer galvanischen Säule bildet; das andere Element kann z. B. Cu oder Au sein (Valson, C. r. 76. 224; G. 1873. 134; J. 1873. 135).

AG. 64,88 (Meyer und Seubert), 65 (A. Erdmann, Berz. J. 24. 131), 65,56 (Gay-Lussac), 65,58 (Berzelius), 66,24 (Jacquelin, Berz. J. 22. 125; 24. 130), 64,905 (Clarke, Phil. Mag. [5] 12. 101 bis 112; Am. 3. 263), 65,29 (Marignac, A. ph. nat. [3] 10. 5, 193; J. 1883. 42), 65,18 (van der Plaats, C. r. 100. 52), 65,5 (Reynolds und Ramsay, Ch. Soc. Ind. 51. 854), 65,269 (Morse und Burton, Am. 10. 311 bis 321). Gladstone und Hibbert bestimmten in neuester Zeit das AG. auf Grund des Faraday'schen Gesetzes zu 65,3 (Soc. 55. 443). Zn ist zweiwerthig.

Verwendung. Zn dient vielfach als Ersatz für Gusseisen, Eisenblech, Kupfer und Bronze, zu Geräthen, Gefässen, Guss- und Blechwaaren, zum Verzinken, zum Entsilbern des Bleies, zu vielen Legirungen und Zinkpräparaten, zu galvanischen Elementen, als Schutzmittel des Eisens vor Rost, zum mechanischen Bronziren, im Laboratorium im granulirten Zustande zur Erzeugung von H, als Zinkstaub, Mischung von fein vertheiltem Zn mit  $\text{ZnO}$ , zu Anstrichen und als Reduktionsmittel etc. (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1263 bis 1275).

## Zink und Wasserstoff.

**Zinkwasserstoff.** Wasserstoffzink (?) soll sich nach Vauquelin beim Glühen von 4 Thln. gerösteter Zinkblende mit 1 Thl. Kohlenpulver bilden (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 1875. 3. 9; vergl. Ruhland, Schw. 15. 418; Cameron, J. 1860. 181; Leeds, B. 1876. 1456). Farbloses Gas, leichter als Luft, von widerlichem Geruch, verbrennt an der Luft mit bläulichweisser Flamme unter Abscheidung von  $\text{ZnO}$ , mit  $\text{Cl}$  gemengt liefert es  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  (vergl. Cameron l. c.; Leeds).

## Zink und Sauerstoff.

**Zinksulfoxyd (?)**. Die das  $\text{Zn}$  bei gewöhnlicher T. überziehende graue Haut sieht Berzelius als Sulfoxyd an (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 3. 4).

## Zinkoxyd.

$\text{ZnO}$ ; MG. 80,84; 100 Thle enthalten 80,26  $\text{Zn}$  und 19,74  $\text{O}$ .

**Vorkommen.** Findet sich in der Natur im Rothzinkerz oder Zinkit, einem aus 88 Thln.  $\text{ZnO}$  und 12 Thln. Manganoxysulfoxyd bestehenden Mineral (Blake, Sill. Am. [2] 31. 371; Whitney, P. A. 71. 169).

**Darstellung.** Durch Verbrennen von  $\text{Zn}$  an der Luft; die so erhaltenen grossen weissen Flocken sind unter dem Namen Zinkblumen, Flores Zinci, Lana philosophica, Nihilum album etc. bekannt. Durch Ueberleiten von Wasserdampf über schwach glühendes  $\text{Zn}$  (Regnault, A. ch. 62. 350; Deville l. c. [3] 43. 477). Wenig reiche Zinkerze reduziert man mit Anthracit und verbrennt die entweichenden Dämpfe im Gebläseofen (Darlington, Ch. C. 1863. 957). Durch Fällen eines in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.  $\text{Zn}$ -Salzes durch kohlensaure Alkalien und Glühen des erhaltenen  $\text{ZnCO}_3$ . Ein Gemenge von 1 Thl.  $\text{ZnSO}_4$  und 1 Thl. calcinirtem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird geglüht und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt (Brunner, D. 150. 376). Durch Erhitzen von  $\text{ZnCl}_2$  in Wasserdampf (Daubrée, C. r. 39. 153). Ueber Verarbeitung von Galmeischwamm auf Zinkoxyd vergl. Schwarz (D. 218. 212).

**Eigenschaften.** Weisse Flocken oder weisses Pulver mit einem schwachen Stich ins Citronengelbe; kryst., im Ofenbruch vorkommend und die Combinationen  $\infty\text{P}$ ,  $\text{P}$  und  $\text{oP}$  zeigend (Rammelsberg, P. A. 64. 187; Delesse, Thèse sur l'emploi de l'anal. chim. dans les recherches de min. 1843. 56; Fehling, Hdwtb. 9. 935; vom Rath, P. A. 112. 406; Miller, Phil. Mag. [4] 16. 292; G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem 1852. 64; Blake, Sill. Am. [2] 13. 417; Hausmann, Studien d. Gött. Berg. Ver. 2. 215; Laurent-Holms, A. ch. 60.



333). Im kryst. Zustande erhält man  $\text{ZnO}$  durch Erhitzen von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , schöne, glänzende, hemimorphe Pyramiden des hexagonalen Systems von weisser oder schwach gelber Farbe, vom amorphen Oxyd durch seine schwere Löslichkeit ausgezeichnet (Bügelmann, A. [2] 4. 283; J. 1878. 283; Fr. 29. 126; B. 1890 c. 410); durch Erhitzen einer Mischung von 1 Thl.  $\text{ZnSO}_4$ , 0,5 Thln.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  derart im Pt-Tiegel, dass langsam  $\text{SO}_2$  entweicht; die so erhaltenen Kryst. bilden hexagonale Tafeln und sind wasserfrei, von grüngelber Farbe und perlmutterglänzend. zur Rothglut erh. nehmen sie eine schön gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet (Gorgell, Bl. [2] 47. 146; J. 1887. 530).  $\text{ZnO}$  leuchtet stark in der Löthrohrflamme und nach dem Glühen einige Zeit noch im Dunkeln, wird durch K beim Erhitzen, durch Kohle bei starker Rothglut in Zn und  $\text{K}_2\text{O}$  bzw. CO zerlegt (Despretz, Dulong, A. ch. 43. 222; P. A. 18. 159; Gmelin, A. Müller, Rep. chim. app. 4. 381); H reduziert es nur sehr schwer zu Metall (Deville, A. ch. [3] 43. 477). Durch den elektrischen Strom wird es zerlegt (Lapschin und Fichanowitsch, N. Petersb. Acad. Bull. 4. 81; J. 1861. 50). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Ueber die Löslichkeit von  $\text{ZnO}$  in Alkalien und  $\text{NH}_3$  s. Prescott (Ch. N. 42. 30). SG. des kryst. 5,6 (Boullay), 5,7344 (Karsten), 5,61 bis 5,66 (Brooks, P. A. 74. 439), 6,0 bis 6,2 (Vernon), 5,782 bei  $15^\circ$  (Brügelmann, Fr. 1880. 283; J. 1878. 283); des amorphen aus dem Hydrat oder Karbonat hergestellt 5,52 bzw. 5,42 (Brügelmann l. c.). Bildungswärme + 85,43 (Thomsen).

Verwendung. Zur Malerei, zu Steingutfarben (D. 175. 205; Ph. C. 1869. 403), zur Herstellung von künstlichem Meerscham, zu Zahnkitten mit  $\text{ZnCl}_2$  gemischt (W. J. 3. 163; Polyt. Centrbl. 1858. 502), zum Bedrucken von Geweben (D. 145. 158), zum Poliren optischer Gläser (D. 157. 201), zur Leuchtgasreinigung, zum Entfärben von Glasflüssen (W. J. 3. 192), zur Glasfabrikation (D. 160. 397; 163. 465), zur Darstellung von BaO aus BaS (W. J. 1855. 110; 1861. 250; 1866. 251; 1870. 224), zur Erzeugung von O (D. 167. 39), zur Darstellung von Rinmann's Grün (Elsner, Mitth. 1862/63. 191), in der Papierfabrikation (Polyt. Centrbl. 1869. 416), zur Gewinnung von Zn auf elektrolytischem Wege (Heinzerling, D.R.P. Nr. 64435).

**Zinkhydroxyd**, Zinkoxydhydrat  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; MG. 98,80; mit 81,82  $\text{ZnO}$  und 18,18  $\text{H}_2\text{O}$ , wird dargestellt durch Füllen von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  mit ungenügenden Mengen von KOH und Auswaschen des Niederschlages (Bonnet, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 9); durch Behandeln von Zn mit Fe oder Cu unter wässrigem  $\text{NH}_3$  (Schindler, Nicklès, A. ch. [3] 22. 31; J. 1847/48. 435; Runge, P. A. 16. 129; Cornu, Bl. 5. 64; J. 1863. 236); beim Füllen von  $\text{ZnCO}_3$  mit KOH (Ville, C. r. 101. 375); beim Vermischen von Zinknitrat mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  und Eintauchen eines Zinkbleches (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. 11. 151). Bildet je nach der Zubereitung entweder einen weissen, lockeren Niederschlag oder prismatische Kryst. des rhombischen Systems; hinterlässt beim Glühen  $\text{ZnO}$ . SG. 2,677 (Nicklès l. c.). Bildungswärme + 82,68 (Thomsen).

$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim wochenlangen Stehen einer ges. Lsg. von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  in Natronlauge aus (Bödeker, A. 94. 358;

vergl. auch Becquerel, Ph. C. 1852. 150; Ville, C. r. 101. 375). Reguläre Octaëder (Bödeker).

**Zinkperoxyd**  $\text{ZnO}_2 \cdot \text{Zn(OH)}_2$  wurde durch Eindampfen von  $\text{Zn(OH)}_2$  mit verd. Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten. Weiss, liefert mit Säuren  $\text{H}_2\text{O}_2$  und zersetzt sich bei  $180^\circ$  (Kouriloff, A. ch. [6] 23. 429). Durch Behandeln von  $\text{Zn(OH)}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$ ; gallertartige Masse, die schon in der Kälte  $\text{O}$  entwickelt (Thénard, A. ch. 9. 55).

## Zink und Chlor.

### Zinkchlorid.

Chlorzink, Zinkbutter, Butyrum Zinci.

$\text{ZnCl}_2$ ; MG. 135,62; 100 Thle. enthalten 47,84 Zn und 52,16 Cl.

Wird dargestellt durch Verbrennen von Zn in Cl; durch Dest. gleicher Mengen entwässerten  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  (Persoz, Inst. 1859. 169); durch Erhitzen von 1 Thl. Zinkfeile mit 2 Thln.  $\text{HgCl}_2$  oder Dest. von Zn mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 30); durch Einwirkung von H und Chlorsiliciumdampf auf Zn-Dampf in einem glühenden Porzellanrohr (Beketoff, Bl. 1859. 22; J. 1859. 196); durch Abdampfen, Glühen und Destilliren von wasserhaltigem  $\text{ZnCl}_2$  (Pott, Brandt, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 30).

Weissgraue, halbdurchsichtige, wachsweiche, stark hygroskopische Masse von brennendem, ekelerregendem Geschmack, die bei Glühhitze in weissen Nadeln sublimirt. Durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es in  $\text{ZnSO}_4$  und HCl zersetzt (A. Vogel, Schw. 11. 408). S. etwas über  $100^\circ$  (J. Davy). Sied.  $730^\circ$  (Freyer und V. Meyer, B. 25. 632). SG. 2,753 (Bödeker). Bildungswärme in festem Zustand  $+97,2$ , gelöst 112,8 (Thomsen).

$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Zerfliessen der wasserfreien Verbindung an feuchter Luft; beim Lösen des Metalls, Oxydes, Hydroxydes oder Karbonates in HCl; beim Füllen von  $\text{ZnSO}_4$  mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{SrCl}_2$  (Papenguth, Scher. A. 2. 143); beim Behandeln von vielen Metallchloridlsgn. mit Zn. Eine Lsg. von 1 Thl.  $\text{ZnSO}_4$  und 2 Thln. NaCl zersetzt sich derart, dass bei  $10^\circ$  schwefelsaures Zinknatrium, bei  $0^\circ$  reines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auskryst., während  $\text{ZnCl}_2$  in Lsg. bleibt (Kessler, J. Pharm. [3] 36. 274; J. 1859. 198). Aus der bis zur Syrupkonsistenz eingedampften und mit wenig konz. HCl behandelten Lsg. scheiden sich kleine, sehr zerfliessliche Octaëder aus (Schindler, Mag. Pharm. 31. 167; 36. 43). In Alk. lösl. SG. der Lsgn.:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60%
1,045	1,091	1,137	1,186	1,238	1,291	1,352	1,420	1,488	1,566	1,650	1,740

vergl. Kremers (P. A. 103. 57; 104. 133; 115. 360; J. 1858. 41); über Brechungsvermögen Fouqué (C. r. 64. 121; J. 1867. 96).

Anwendung. Zum Imprägniren von Hölzern (D. 78. 492; 134. 236; 144. 155), als Beize beim Löthen (D. 157. 315), zum Beizen



und Färben des Messings (D. 139. 612), in der Färberei, zum Läutern des Rüböls, zum Bruniren von Gewehrläufen, zur Darstellung von Pergamentpapier, zur Desinfektion, als Reagens auf Zellmembran, zu Bädern von konstanter T. 350 bis 400°, in der Medizin.

**Zinkkaliumchlorid**, Chlorzinkkalium  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  scheidet sich aus der Mischung beider Salzlsgn., auch bei Ueberschuss von KCl oder  $\text{ZnCl}_2$ , aus (Pierre, A. ch. [3] 16. 248; Rammelsberg, P. A. 94. 504; J. 1855. 389). Rhombische, sehr zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg, Krystallogr. Ch. 205; Marignac, A. Min. [5] 12. 15). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. S. 200°. SG. 2,297 (Schiff).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  (?). Man löst 1 Thl.  $\text{ZnO}$  in konz. HCl, versetzt mit 1 Thl. KCl und dampft unter Ersatz des sich verflüchtigenden HCl ein (Schindler, Mag. Pharm. 36. 47). Rektanguläre, zerfliessliche Säulen von metallischem Geschmack.

**Zinknatriumchlorid**, Chlorzinknatrium  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird beim Eindampfen eines Lösungsgemisches von  $\text{ZnCl}_2$  und NaCl erhalten (Schindler, Mag. Pharm. 36. 48). Zerfliessliche, hexagonale, nadelförmige Kryst. von scharfem Geschmack, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Schindler l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 16; J. 1857. 219).

**Zinkammoniumchlorid**, Chlorzinkammonium  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 2 Thln.  $\text{ZnCl}_2$  (Hautz, B. 66. 287; Ch. C. 1848. 794). In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. Kryst., die bei 135° das  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Hautz l. c.).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Man dampft eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  enthaltende Lsg. ein (Rammelsberg, P. A. 94. 507; Ch. C. 1855. 345; Pierre, A. ch. [3] 16. 250). Rhombische Kryst. (Marignac, A. Min. 5. 12, 1; J. 1857. 218). SG. 1,879 (Gmelin-Kraut 1875. 3. 43).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  wird beim Eindampfen einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{ZnO}$  und 1 Thl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in konz. HCl und Ersetzen der sich verflüchtigenden Säure erhalten (Schindler, Mag. Pharm. 36. 47; Hautz l. c.; vergl. Thénard, Scher. J. 10. 428). Wasserhelle, rektanguläre Säulen (Schindler l. c.). An der Luft zerfliesslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Kälteerzeugung lösl. (Golfier-Bassayre, A. 70. 344).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ . Eine Lsg. von 2 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Thl.  $\text{ZnCl}_2$  wird langsam eingedampft (Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 218). Rhombische Kryst. (Marignac l. c.; Rammelsberg, Hdb. d. kryst. Ch., Berlin 1855. 205; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 43).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ . 1 Thl.  $\text{ZnCl}_2$  und 4 Thle.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden in HCl gelöst und die Lsg. unter Ersatz der sich verflüchtigenden Säure eingedampft (Dehérain, Bl. 1861. 51). Nadelförmige Kryst. (Dehérain l. c.).

**Zinkchloridammoniak**, Chlorzinkammoniak  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  wird durch Schmelzen von  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (s. unten) oder  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  erhalten (Kane, A. ch. 72. 290). Bernsteinengelbe Masse, die bei Rothglut unzersetzt dest. (Kane l. c.).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht beim Lösen von Zn in Chlorammoniumlsg. durch Vermittelung von  $\text{CuCl}_2$ , Cu oder Ag (Ritthausen, J. pr. 60. 473; J. 1858. 366). Man erh.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  auf 149° (Kane, A. ch. 72. 290). Beim Eindampfen der Mutterlaugen von  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Kane l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 217; Dehérain, Bl. 1861. 51; Kwasnik, A. P. 1891. 229, 310). Rhombische

Prismen, die beim Erwärmen  $\text{NH}_3$  entwickeln; in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht vollständig lösl. (vergl. Priwoznik, P. A. 152. 467; B. 1876. 612).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Man leitet  $\text{NH}_3$  in konz.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg., bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat (Kane, Magnagiac l. c.). Perlmutterglänzende Blättchen (Kane).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Festes  $\text{ZnCl}_2$  wird unter Abkühlung in starker  $\text{NH}_3$ -Flüss. gelöst,  $\text{NH}_3$  eingeleitet und gelinde erw., bis der in der Kälte entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat (Divers, Ch. N. 18. 13; J. 1868. 239). Octaëder, die an der Luft sich unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  zersetzen und zerfließen (Divers l. c.).

**Zinkoxychloride.**  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{ZnO}$ , Filtriren und Erkaltenlassen oder durch partielles Füllen von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  und Kochen (Schindler, Mag. Pharm. 36. 45). Weisses, amorphes Pulver oder perlmutterglänzende Octaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., leichter in  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg., in ätzenden Alkalien und Säuren lösl. (Schindler l. c.).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt durch Abdampfen von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg., Erkaltenlassen und Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie durch Behandeln von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit geringen Mengen  $\text{NH}_3$  und schnelles Filtriren (Schindler, Mag. Pharm. 36. 45). Man fügt  $\text{KOH}$  zu  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. bis zur alkalischen Reaktion (Kane, A. ch. 72. 296). Weisses Pulver, das beim Kochen mit  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  übergeht. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., schwer in  $\text{NH}_3$ , leicht in Säuren (Schindler l. c.).

$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$  bildet sich durch Zersetzung der Doppelsalze  $2\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg., bis der Niederschlag sich wieder zu lösen beginnt (Kane, A. ch. 72. 296; Graham-Otto 5. Aufl. 2; 3. 779). Weisses Pulver, das beim Glühen  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  liefert und  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{ZnO}$  zurücklässt. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Kane l. c.).

Nach Schindler (l. c.) bildet sich Oxychlorid beim Abdampfen von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. bis zur Syrupdicke, die beim Erkalten eine Gallerte und mit  $\text{H}_2\text{O}$  einen weissen voluminösen Niederschlag liefert. Ebenso bilden sich Oxychloride, theilweise unter merkbarer Wärmeentwicklung, beim Zusammenbringen von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{ZnO}$ ; man erhält so eine anfangs plastische Masse, die bald erhärtet (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 32). Gibt man auf mit Oxyd bedecktes geschmolzenes  $\text{Zn}$  etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , so bildet sich unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung Zinkoxychlorid und darunter eine vollständig oxydfreie  $\text{Zn}$ -Schicht, ein Vorgang, der bei der Manipulation des Löthens vielfache Anwendung findet (Bunsen, A. 146. 265; Ch. C. 1868. 883).

Anwendung. Zu Zahnkitt (Polyt. Centrbl. 1858. 1292), als plastische Masse (Sorel, D. 139. 130), zum Anstreichen und Bemalen von  $\text{Fe}$ , als Reagens zur Unterscheidung der Seide von Wolle und Pflanzenfaser (Persoz, D. 167. 299).

**Zinkhypochlorit (?)** entsteht durch Behandeln von  $\text{ZnO}$  mit unterchloriger Säure in wässriger Lsg., die sich schnell in  $\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{O}$  und Zinkchlorat zersetzt (Balard, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 32). Chlorwasser gibt mit  $\text{ZnO}$  eine Lsg., die selbst nach längerem Kochen Indigotinktur entfärbt (Grouvelle, A. ch. 17. 37).



Anwendung. Zum Bleichen von Geweben, Garn, Papier, in der Spiritusfabrikation (D. 158. 378).

**Zinkchlorat**  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Lösen von Zinkkarbonat in wässriger Chlorsäure (Vauquelin, A. ch. 95. 113), sowie durch Zersetzung von Baryumchlorat mit  $\text{ZnSO}_4$  (Wächter, J. pr. 33. 321). Man behandelt in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltes Zinkkarbonat mit Fluorsilicium, kocht die filtr. Lsg. mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorat und filtr. vom gebildeten Fluorsiliciumkalium ab (Henry, J. Ph. 25. 269). Sehr zerfliessliche, krystallin. Masse von sehr herbem Geschmack. S.  $60^\circ$ , bei höherer T. erfolgt Zersetzung in Cl, O und  $\text{H}_2\text{O}$ , auf glühende Kohle gebracht, verbrennt sie mit gelbem Lichte ohne Verpuffung.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugt Gelbfärbung und Geruch nach Unterchlorsäure. In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Vauquelin l. c.).

**Zinkperchlorat** (?) entsteht beim Behandeln von  $\text{ZnSO}_4$  mit überchlorsaurem Baryum (Serullas, A. ch. 46. 305). Man leitet Fluorsilicium durch in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltes Zinkkarbonat, filtr. und kocht mit überchlorsaurem Kalium (Henry, J. Ph. 25. 269). Sternförmig vereinigte, zerfliessliche Kryst. In Alk. lösl. (Henry l. c.).

**Zinknitrosylchlorid**  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NOCl}$  bildet sich bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Zn (J. J. Sudborough, Soc. 1891. 345, 655). Citronengelber, sehr hygroskopischer Niederschlag, der durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt wird (Sudborough).

## Zink und Brom.

**Zinkbromid, Bromzink**  $\text{ZnBr}_2$ ; MG. 224,40; mit 28,91 Zn und 71,09 Br. Ueber wahrscheinliches Vorkommen in der Natur vergl. Dana's System (Ed. 5. 122). Darstellung. Durch Behandeln von glühendem Zn mit Br (Berthémot, J. Ph. 14. 610; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 29); durch Lösen von Zn in Bromwasser (Balard, J. pr. 4. 177).

Weisse Nadeln, die zu einer hellgelben Flüss. schmelzen, süssen Geschmack besitzen und durch  $\text{HNO}_3$  zersetzt werden (Berthémot l. c.; Nordenskjöld, Vet. Akad. Hdl. 1874). SG. 3,643 (Bödeker, Frankenheim, P. A. 72. 422; Kremers, P. A. 103. 57; 104. 133; 108. 115; J. 1858. 41; 1859. 49). Sied.  $650^\circ$  (Freyer und V. Meyer, B. 1892. 633). Bildungswärme  $+86,2$  (Salz fest),  $+101,2$  (Salz in Lsg.), Br (gasförmig),  $+78,2$  (Salz fest),  $+93,2$  (Salz in Lsg.), Br (flüss.) (Thomsen). In  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. und  $\text{NH}_3$  lösl.

**Zinkammoniumbromid, Bromzinkammonium**  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$  wird beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{ZnBr}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Bödeker, J. 1860. 17). Nach André (C. r. 1883. 46. 704) enthält das Salz  $1\text{H}_2\text{O}$ .

**Zinkoxybromide.**  $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$  (?) bildet sich beim Erhitzen von 100 g  $\text{ZnBr}_2$  mit 30 g  $\text{ZnO}$  und Zufügen einer konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Br}_2$ , bis das  $\text{ZnO}$  gelöst ist; weisses, amorphes Pulver (André, C. r. 1883. 96. 704).

$\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} + 13\text{H}_2\text{O}$  wird beim Erhitzen von ZnO in einer  $\text{ZnBr}_2$ -Lsg. erhalten (André l. c.).

$\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} + 19\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine  $\text{ZnBr}_2$ -Lsg. durch ungenügende Mengen  $\text{NH}_3$  (André l. c.).

$\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{ZnO} + 35\text{H}_2\text{O}$  (André l. c.).

**Zinkbromat**  $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man löst Zinkkarbonat in wässriger Bromsäure (Rammelsberg, P. A. 52. 90). Luftbeständige Octaeder. S. 100°. Alles Krystallwasser entweicht erst bei 200°, bei welcher T. auch vollständiger Zerfall in Br, O und ZnO erfolgt. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Rammelsberg l. c.).

**Zinkbromatammoniak**  $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg. von  $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2$  versetzt man so lange mit  $\text{NH}_3$ -Flüss., bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und verdunstet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 52. 90). Kleine Säulen, die an der Luft unter Entwicklung von Br und Gelbfärbung zerfließen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  in ZnO und  $\text{NH}_4\text{BrO}_3$  zerlegt werden und sich beim Erhitzen zersetzen (Rammelsberg l. c.).

## Zink und Jod.

**Zinkjodid**, Jodzink,  $\text{ZnJ}_2$ ; MG. 317,96; mit 20,41 Zn und 79,59 J. Vorkommen in der Natur s. Dana's System (Ed. 5. 122). Entsteht beim schwachen Erwärmen von Zinkfeile mit J (Gay-Lussac, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 28). Durch Behandeln von Zn mit J und  $\text{H}_2\text{O}$  (Berthémot, J. Ph. 14. 610). Octaëder (Berthémot l. c.). Würfel-octaëder (Rammelsberg, P. A. 43. 665), die sich beim Erhitzen an der Luft in ZnO und J zersetzen und bei gewöhnlicher T. unter Zersetzung aus der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  und O anziehen (Buchner, Rep. 66. 204),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt es unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  in J und  $\text{ZnSO}_4$ . SG. 4,696 (Bödeker). Bildungswärme +60,0 (fest), +471,4 (gelöst), J gasförmig; +49,2 (fest), +60,0 (gelöst), J fest (Thomsen).

**Zinkkaliumjodid**, Jodzinkkalium  $\text{ZnJ}_2 \cdot \text{KJ}$  bildet sich beim Verdunsten eines Lösungsgemisches von  $\text{ZnJ}_2$  und KJ neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 43. 665). Sehr leicht zerfließliche Kryst. (Rammelsberg l. c.).

**Zinknatriumjodid**, Jodzinknatrium  $\text{ZnJ}_2 \cdot \text{NaJ} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{ZnJ}_2$  und NaJ über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Rammelsberg, P. A. 43. 665). Zerfließliche Kryst. (Rammelsberg).

**Zinkammoniumjodid**  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$ . Man verdunstet eine Lsg. von  $\text{ZnJ}_2$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 43. 665). Zerfließliche Kryst. (Rammelsberg l. c.).

**Zinkjodidammoniak**  $\text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Man löst  $\text{ZnJ}_2$  in  $\text{NH}_3$ -Flüss. und überläßt die Lsg. der freiwilligen Verdunstung (Rammelsberg, P. A. 48. 152). Weisse, starkglänzende, luftbeständige, rhombische Säulen, die von  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von ZnO zerlegt werden; in Säuren llösl. (Rammelsberg l. c.).

$\text{ZnJ}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ . Man leitet über  $\text{ZnJ}_2$  trockenes  $\text{NH}_3$ ; 100 Thle.  $\text{ZnJ}_2$  absorbiren 26,922 Thle.  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg l. c.). Weisses Pulver; wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Fällung von ZnO zerlegt.



**Zinkbaryumjodid**, Jodzinkbaryum  $2\text{ZnJ}_2 \cdot \text{BaJ}_2$ . Man verdunstet eine Lsg. von  $\text{ZnJ}_2$  und  $\text{BaJ}_2$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 43. 665). Zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg).

**Zinkoxyjodid** (?) bildet sich als Niederschlag beim längeren Erwärmen von  $\text{ZnJ}_2$  (W. Müller, J. pr. 26. 441).

**Zinkbijodid** (?). Jodzink vermag unter Braunfärbung noch 2 J aufzunehmen (Baup, Rep. 14. 412).

**Zinkjodat**  $\text{Zn}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man vermischt eine Lsg. von 1 Thl.  $\text{ZnSO}_4$  und 2 Thln.  $\text{NaJO}_3$ , dampft ein und wäscht das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus (Rammelsberg, P. A. 44. 563). Krystallpulver, das beim Glühen J, O,  $\text{ZnJ}_2$  und  $\text{ZnO}$  liefert, sich in 114 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , in 76 Thln. kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ , in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  löst (Rammelsberg). Auf glühende Kohle gebracht, schmilzt es und verpufft schwach (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 28).

**Zinkjodatammoniak**  $3\text{Zn}(\text{JO}_3)_2 \cdot 8\text{NH}_3$  bildet sich beim Auflösen von  $\text{Zn}(\text{JO}_3)_2$  in  $\text{NH}_3$ -Flüss. und freiwilligen Verdunsten (Rammelsberg, P. A. 44. 563). Rhombische Kryst., die schnell an der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  verwittern; werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt und hinterlassen beim Erhitzen  $\text{ZnO}$ .

**Zinkperjodat** (?) entsteht durch Mischen der Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  mit  $\text{NaJO}_4$  und Fällen mit  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg, P. A. 134. 513; J. 1868. 166); beim Behandeln von  $\text{ZnO}$  mit überschüssiger Ueberjodsäure (Rammelsberg); durch Behandeln von Zinkkarbonat mit überschüssiger Ueberjodsäure (Langlois, A. ch. [3] 34. 257; J. 1852. 348). Amorpher weisser Niederschlag.

**Zinkkaliumperjodat**  $\text{Zn}(\text{JO}_4)_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{KJO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällen einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. mit Kaliumperjodat  $4\text{KJO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 134. 368, 499; J. 1868. 166).

## Zink und Fluor.

**Zinkfluorid**, Fluorzink  $\text{ZnFl}_2$  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{ZnFl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  auf  $100^\circ$  (Frémy, Encycl. chim. 3. 108); amorph. Aus Zn oder  $\text{ZnO}$  und  $\text{HFl}$  bei mehr als Rothglut, aus  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{HFl}$  bei 800 bis  $900^\circ$ ; Nadeln, SG. 4,84 bei  $15^\circ$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wenig in Alk. (Poulence, C. r. 116. 581).

**$\text{ZnFl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$** . Man mischt die Lsg. von  $\text{KFl}$  und  $\text{ZnSO}_4$  oder erw. überschüssiges Zn mit wässriger  $\text{HFl}$  (Gay-Lussac und Thénard, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 33; Marignac, A. ch. [3] 60. 301). Rhombische Kryst. (Marignac, J. 1860. 98). In  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, leichter lösl. in verd.  $\text{HFl}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  (Berzelius, P. A. 1. 26).

**Zinkfluorwasserstoff**, Fluorwasserstofffluorzink. Man löst  $\text{ZnFl}_2$  in verd.  $\text{HFl}$  oder Zn in einem Ueberschuss der letzteren (Scheele, Gay-Lussac und Thénard, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 33).

**Zinkborofluorid**, Fluorzinkfluorbor (?) bildet sich durch Lösen von Zn in wässriger Borfluorwasserstoffsäure. An der Luft leicht zerfliessliche Masse (Berzelius l. c.).

**Zinksilicofluorid**, Kieselfluorzink  $\text{ZnFl}_2 \cdot \text{SiFl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von ZnO in Kieselfluorwasserstoffsäure; hexagonale Prismen. SG. 2,104 (Marignac, A. Min. [5] 15. 221; J. 1859. 108).

**Zinktitanfluorid**, Fluortitanzink  $\text{ZnFl}_2 \cdot \text{TiFl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von Titansäure und ZnO in HFl. Hexagonale Kryst. (Marignac, A. ch. [3] 60. 304; J. 1860. 98).

**Zinkzirkoniumfluorid**, Fluorzirkoniumzink  $2\text{ZnFl}_2 \cdot \text{ZrFl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird aus einer Lsg. der einzelnen Salze, welche  $\text{ZnFl}_2$  und HFl im Ueberschuss enthält, erhalten (Marignac, A. ch. [3] 60. 257; J. 1860. 139). Monokline Kryst. (Marignac l. c.).

$\text{ZnFl}_2 \cdot \text{ZrFl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Hexagonale Kryst. (Marignac l. c.).

**Zinkzinfluorid**  $\text{ZnFl}_2 \cdot \text{SnFl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln von zinnsaurem Zink mit HFl (Marignac, A. ch. [3] 60. 257; J. 1860. 139). Hexagonale Säulen, die beim Erhitzen HFl entwickeln.

**Zinkkaliumfluorid**, Fluorzinkkalium  $\text{ZnFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  scheidet sich aus einer  $\text{ZnFl}_2$ , KFl und etwas HFl enthaltenden wässrigen Lsg. aus (Berzelius, P. A. 1. 26). Farblose, schwer lösl. Krystallkörner.

## Zink und Schwefel.

### Zinksulfid.

#### Schwefelzink.

$\text{ZnS}$ ; MG. 96,86; 100 Thle. enthalten 66,98 Zn und 33,02 S.

**Vorkommen.** Findet sich in der Natur als Zinkblende und als Wurtzit (Hausmann, Abh. d. k. Ges. d. Wiss. z. Göttingen 4; J. 1850. 26; Cotta, Jahrb. Min. 1850. 432; Robertson, Am. 1890. [3] 40. 161).

**Darstellung.** Durch Glühen von ZnO mit S (Despretz, A. ch. 53. 228), durch Glühen von trockenem  $\text{ZnSO}_4$  mit S (Vauquelin, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 17; Frémy, Encyclop. ch. 3. 56). Beim Glühen eines Gemisches von  $\text{ZnSO}_4$  und Kohle (Berthier l. c.). Nach Davy durch Ueberleiten von S-Dampf über glühendes Zn. Man glüht den aus Zn-Salzen durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom (H. Rose, P. A. 110. 120; J. 1860. 643). Beim Erhitzen von Zn mit Zinnober oder Schwefelkalium (Berzelius). In kryst. Zustande wird die Verbindung erhalten: durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Dämpfe von  $\text{ZnCl}_2$  (Durocher, C. r. 32. 823; J. 1851. 17; vergl. auch Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367); durch Erhitzen von amorphem  $\text{ZnS}$  im H-Strom (Deville und Troost, C. r. 52. 920); durch Zusammenschmelzen von  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaFl}_2$  und BaS (Deville und Troost l. c.); beim Auflösen von  $\text{ZnS}$  (amorph) in heissem Schwefelwasserstoffwasser unter hohem Druck (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129; J. 1851. 317); man glüht ZnO oder Zinksilikat in S-Dampf (Sidot, C. r. 63. 188); durch Sublimation von Zinkblende in einer Atm. von  $\text{SO}_2$  (Sidot, C. r. 63. 188); durch Zusammenpressen von Zn und S (Spring,



B. 1883. 1000); beim Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Lorenz, B. 1891. 1501); Darstellung von phosphorescirendem  $\text{ZnS}$  vergl. Henry (C. r. 115. 505), Sidot (J. 1866. 3); Henry (D.R.P. Nr. 66605).

Eigenschaften. In amorphem Zustand weisse bis gelbliche Masse, kryst. bisweilen farblos und durchsichtig, bei sehr hoher T. schmelzend, bei Weissglut nicht sublimirbar (Deville, Troost l. c.), bildet bei starker Weissglut mit Kohle Schwefelkohlenstoff und  $\text{Zn}$  (Berthier l. c.), an der Luft erh. unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ , liefert mit  $\text{KNO}_3$  geschmolzen ebenfalls  $\text{ZnSO}_4$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt die Verbindung theilweise beim Abdampfen, in  $\text{HNO}_3$  unter Abscheidung von  $\text{S}$ , in erw. konz.  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  lösl. Wasserdampf bildet in der Weissglut unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{ZnO}$  (Regnault, A. ch. 62. 380). Mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen, erhält man ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnS}$  (Berthier, A. ch. 33. 167). In fein vertheiltem Zustande mit konz.  $\text{KOH}$  längere Zeit digerirt, und unter Einleiten von  $\text{Cl}$  bis zur Sättigung der Flüss. lösl. (Rivot, Bendaud und Daguin, A. Min. [5] 4. 221). Ueber Lichtempfindlichkeit vergl. Cawley (Ch. N. 63. 88).  $\text{ZnS}$  ist dimorph, natürlich vorkommend rhombisch, tetraëdrisch, hemiëdrisch (tesseral) (Sadebeck, Z. d. deutsch. geolog. Ges. 20. 620; 24. 179) oder hexagonal (Breithaupt, B. H. Z. 21. 98; 22. 25; J. M. 1862. 43; Friedel, C. r. 52. 983; J. 1861. 971; C. r. 62. 1001; J. 1866. 4). SG. der Blenden 6,3 bis 6,35, des künstlichen  $\text{ZnS}$  3,5. Härte 3. Bildungswärme +43,0 (Berthelot). Dissociation bei  $300^\circ$  (vergl. Morse und White jr., Am. 11. 348; B. 1889 c. 536).

Anwendung. In der Malerei (Steingelb), zur Darstellung von Zn-Salzen, als Indikator bei der Titration etc.

$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei langsamer Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine durch  $\text{H}_2\text{S}$  schon zum Theil gefällte Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  und Trocknen des Niederschlages bei  $37,5^\circ$  (Schindler, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 19; Graham-Otto 5. Aufl. 2; 3. 803; Frémy, Encyclop. chim. 3. 64). Gelbe rhombische Blättchen (Schindler l. c.).

$2\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$  wird erhalten durch Füllen einer Zn-Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Trocknen des Niederschlages bei  $100^\circ$  (Geiger und Reimann, Mag. Pharm. 31. 178; Wackenroder, N. Br. Arch. 16. 133). Weisses Pulver, das beim Glühen  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  liefert. In verd.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  leicht, in konz. Essigsäure etwas lösl. (Wackenroder l. c.).

$3\text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Behandlung einer Zn-Lsg. mit Schwefelammonium und Trocknen bei gewöhnlicher T. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wackenroder l. c.; Souchay, Fr. 7. 78; Wagner, D. 197. 334; J. 1870. 349).

$4\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ . Man erh.  $3\text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{O}$  auf  $150^\circ$  (Geiger und Reimann, Mag. Pharm. 31. 178; Souchay, Fr. 7. 78).

$\text{ZnS} + x\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf lufttrockenes  $\text{Zn(OH)}_2$  (Wagner, D. 197. 334; J. 1870. 349). Entwickelt noch nach 3 Monaten  $\text{H}_2\text{S}$ , ohne dass die  $\text{CO}_2$  der Luft dies veranlasst (Wagner).

**Zinksulfhydrat.**  $\text{ZnS} \cdot \text{H}_2\text{S}$  (?) (v. Zotta, M. 10. 807; B. 1890 c. 10; Berthelot, A. ch. [5] 4. 201; Thomsen, B. 1878. 2044).

**Zinkulfidphosphorsulfid**  $\text{ZnP}_3\text{S}_5$ .  $\text{ZnS}$  wird in einem Kugelrohr mit Phosphorsulfid  $\text{P}_2\text{S}_5$  übergossen und im H-Strom vorsichtig bis zur Verflüchtigung des überschüssigen  $\text{P}_2\text{S}_5$  erh. (Berzelius l. c.). Schön mennigrothes Pulver, zerfällt beim Destilliren in  $\text{P}_2\text{S}_5$  und  $\text{ZnS}$ , leicht entzündlich, bildet bis zum Glühen erh. metaphosphorsaures  $\text{Zn}$ , in  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Abscheidung von Phosphorsulfid lösl. (Berzelius l. c.).

**Zinkoxysulfide.**  $\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$  entsteht beim Glühen von trockenem  $\text{ZnSO}_4$  im H-Strom als gelbes Pulver, in  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  lösl. (Rammelsberg, P. A. 64. 188; Arfvedson, P. A. 1. 59).

$4\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$ , natürlich als Voltzin vorkommend (Fournet, P. A. 31. 62; Vogel, J. 1853. 786); dieselbe Verbindung wurde im Ofenbruch in Freiberg gefunden (Breithaupt, J. pr. 16. 177; Kersten, Schw. 57. 186; A. Min. [3] 111. 519).

**Zinkpentasulfid**  $\text{ZnS}_5$ . Man fällt ein neutrales  $\text{Zn}$ -Salz mit Kaliumpentasulfid. Weiss, nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb, an der Luft erh., zerfällt es in  $\text{ZnS}$  und  $\text{S}$ . In Säuren unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Abscheidung von  $\text{S}$  lösl. (Schiff, A. 115. 74; J. 1860. 84).

**Zinksulfokarbonat**, Schwefelzinkschwefelkohlenstoff (?) entsteht beim Behandeln von  $\text{Zn}$ -Salzen mit Schwefelkohlenstoffschwefelcalcium (Berzelius, A. 46. 150; Trans. de l'Ac. roy. de Stockholm 1825, II). Gelbweisser Niederschlag (Berzelius l. c.).

**Zinkthiosulfat**, Zinkhyposulfit  $\text{ZnS}_2\text{O}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  (?) bildet sich beim Behandeln von  $\text{ZnSO}_4$  mit Baryumthiosulfat (Rammelsberg, P. A. 56. 305); beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in frisch gefälltes und in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes  $\text{ZnS}$  (Rammelsberg l. c.); durch Auflösen von  $\text{Zn}$  in wässriger  $\text{SO}_2$  (Muspratt, A. 50. 259; Mitscherlich, P. A. 8. 442; Wöhler, Berzelius Jahresb. 15. 155; Koene, P. A. 63. 245, 432; Fourcroy und Vauquelin, Fourcroy Systeme 5. 380); durch Digestion von schwefligsaurer  $\text{Zn}$ -Lsg. mit  $\text{S}$  im verschlossenen Gefäss (Berzelius). Zerfliessliche Masse, die sich sehr leicht zersetzt; in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., wird aus dieser Lsg. durch Ae. als Oel wieder abgeschieden (Fordos und Gélis, C. r. 16. 1070).

**Zinkthiosulfatammoniak**  $\text{ZnS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  wird beim Behandeln von  $\text{ZnS}_2\text{O}_3$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  und Fällen mit Alk. erhalten (Rammelsberg, P. A. 56. 62). Weisse Nadeln, die von  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden (Rammelsberg, Fordos und Gélis, A. [3] 8. 349).

**Zinkdithionat**  $\text{ZnS}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{ZnSO}_4$  und Baryumdithionat. Luftbeständige Kryst., von herbem Geschmack, hinterlassen nach dem Glühen  $\text{ZnSO}_4$ , in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Heeren, P. A. 7. 183).

**Zinkdithionatammoniak**  $\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ . Man sättigt  $\text{NH}_3$ -Flüss. unter Erwärmen mit  $\text{ZnS}_2\text{O}_6$  (Rammelsberg, P. A. 58. 297). Kleine, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzliche Säulen (Rammelsberg l. c.).



**Zinktrithionat**  $\text{ZnS}_3\text{O}_4$  (?) bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von Zinkthiosulfat in  $\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht in  $\text{SO}_2$ , S,  $\text{ZnS}$  und  $\text{ZnSO}_4$  zerfallend (Fordos und Gélis, C. r. 16. 1070).

**Zinktetrathionat**  $\text{ZnS}_4\text{O}_6$  (?) (Fordos und Gélis l. c.).

**Zinkpentathionat**  $\text{ZnS}_5\text{O}_6$  (?) entsteht beim Auflösen von Zn in wässriger  $\text{SO}_2$  (Risler-Beunat, P. A. 116. 470; J. 1862. 60).

**Zinksulfit**  $\text{ZnSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von ZnO in wässriger  $\text{SO}_2$  (Fourcroy und Vauquelin, Fourcroy Systeme 5. 380). Man bringt Zinksulfat und Natriumsulfit in molekularem Verhältnisse in Form konz. Lsgn. in der Kälte zusammen (K. Seubert, P. A. 1891. 229, 316; vergl. Denigès, Bl. 1892. 569; technische Darstellung West und Clemons, D.R.P. Nr. 63085. Perlmutterglänzende, monokline Kryst. von stechendem Geschmack, die sich über  $200^\circ$  in  $\text{SO}_2$ , S und  $\text{ZnO}$  zersetzen, in  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, in Alk. und Ae. nicht, in wässriger  $\text{SO}_2$  lösl.; beim Kochen der Lsg. fällt ein noch schwerer lösl. basisches Salz aus (Vogel, J. pr. 29. 280; Berthier, A. ch. [3] 7. 82; Fordos und Gélis, A. ch. [3] 8. 349; Rammelsberg, P. A. 67. 246; Muspratt, A. 50. 259; Ueber Krystallformen: Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 119). Nach Rammelsberg besitzt das Salz die Zusammensetzung:  $2\text{ZnSO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dient als antiseptisches Mittel und zu elektrolytischer Darstellung von Zn (Lange und Kosmann, D.R.P. Nr. 55861).

$2\text{ZnSO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  wird durch Mischen einer kalten Lsg. von 100 g  $\text{ZnSO}_4$  in 400 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , dem 2 ccm Essigsäure zugefügt sind, mit einer kalten Lsg. von 100 g neutralem Natriumsulfit in 400 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Klinorhombische Prismen (Denigès, Bl. [3] 7. 569).

**Zinksulfitammoniak**  $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{NH}_3$  entsteht beim Lösen von  $\text{ZnSO}_3$  in  $\text{NH}_3$ -Flüss. und Eindampfen bei gelinder Wärme (Rammelsberg, P. A. 67. 255). Durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbar Krystallkrusten (Rammelsberg l. c.).

**Basische Zinksulfite.**  $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  wird beim Zusammengiessen heisser konz. (normaler) Lsg. von Zinksulfat und Natriumsulfit erhalten (Seubert l. c.).

$2\text{ZnSO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  bildet sich beim Zusammenbringen von  $\text{ZnSO}_4$  und Natriumsulfit in zehntelnormaler Lsg. bei mittlerer T. oder in der Wärme; durch Erhitzen von verd. Zinksulfitlg. oder beim Verdünnen konz. mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  (Seubert l. c.). Voluminöser Niederschlag.

### Zinksulfat.

$\text{ZnSO}_4$ ; MG. 160,7; 100 Thle. enthalten 50,31 ZnO, 49,69  $\text{SO}_3$ .

Vorkommen. Als Zinkosit (Breithaupt, B. H. Z. [2] 6. 100).

Darstellung. Durch mässiges Erhitzen der wasserhaltigen Zinksulfate. Weisse zerreibliche Masse von säuerlichem Geschmack, liefert bei Weissglut  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , O und ZnO (Deville und Debray,

C. r. 51. 822; J. 1860. 53); mit Kohle schwach geglüht  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und Spuren von  $\text{Zn}$  und  $\text{ZnS}$ , mit Kohle in einer Porzellanretorte stark bis zur Weissglut erh.  $\text{SO}_2$  und  $\text{ZnS}$  (Gay-Lussac, A. ch. 63. 432; J. pr. 11. 65); durch  $\text{H}$  und durch Erhitzen in trockenem  $\text{NH}_3$  wird es zu Zinkoxysulfid  $\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$  reduziert (Arfvedson, P. A. 1. 59; Hodgkinson und French, Ch. N. 66. 223), entwickelt mit  $\text{S}$  gemengt und geglüht  $\text{SO}_2$  unter Bildung von  $\text{ZnS}$  (Gay-Lussac l. c.). Zieht an der Luft 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an und nimmt, direkt nach dem Glühen mit  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet, dasselbe unter Erwärmung auf. SG. 3,4. Bildungswärme  $+228,8^\circ$  (Berthelot).

$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Trocknen von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  oder im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ$  erhalten (Schindler, Mag. Pharm. 31. 181; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 23). Kryst., die sämtliches  $\text{H}_2\text{O}$  unter gleichzeitiger Verflüchtigung von  $\text{SO}_3$  erst bei  $238^\circ$  (unkorr.) verlieren (Graham, Thomsen, A. Phil. 26. 364; Schindler l. c.; v. d. Zoorn, Berzelius J. 15. 179; Mitscherlich, Marignac, Rech. sur l. f. crist. Genf 1855; J. 1855. 389).

$\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erwärmen von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  auf  $50^\circ$  oder beim Eindampfen einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersättigten Lsg. des genannten Salzes bei  $100^\circ$  (Schindler l. c.; Kühn, Schw. 60. 337). Man kocht  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit absolutem Alk. (Kühn l. c.). Wasserhelle Kryst. (Kühn, Marignac, Mitscherlich).

$(\text{ZnSO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man lässt eine konz., etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltende Lsg. von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$  kryst. (Anthon, J. pr. 10. 352; Kane, A. ch. 72. 367). Undurchsichtige, luftbeständige Rhomboëder (Anthon, Kane l. c.).

$\text{ZnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bei 40 bis  $50^\circ$  (Schindler l. c.), oder bei langsamem Abkühlen einer solchen Lsg. auf  $35^\circ$  (Pierre, A. ch. [3] 16. 242). Durch Kochen von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit Alk. vom SG. 0,856 (Kühn l. c.). Krystallin. Masse von fettglänzendem Bruch (Pierre, Kühn).

$\text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Krystallisiren der wässrigen Lsg. von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bei 50 bis  $55^\circ$  (Marignac, Schw. 60. 337); nach Mitscherlich bei  $30^\circ$  oder beim Erwärmen von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  über  $52^\circ$  (Mitscherlich, P. A. 8. 427; Haidinger, P. A. 6. 191). Monokline Kryst. (Marignac, Rech. sur l. f. crist. 1855. 48; J. 1855. 389). Tetragonale Kryst. entstehen, wenn man in die übersättigte Lsg. des Salzes einen Kryst. von  $\text{NiSO}_4 + 7\text{aq}$  bringt (Lecoq de Boisbaudran, Bl. [2] 8. 3).

$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , Zinkvitriol, weisser Vitriol, weisser Galitzenstein, Kupferrauch. MG. 286,42 mit 28,23  $\text{ZnO}$ , 27,88  $\text{SO}_3$  und 43,89  $\text{H}_2\text{O}$ . Vorkommen. Findet sich als Goslarit (Ladenburg, Handwörterbuch; J. Ch. 9. 961). Darstellung. Durch Lösen von  $\text{Zn}$  oder von  $\text{ZnO}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cadet, Taschenbuch 1782. 26). Ueber die Darstellung des chemisch reinen Salzes vergl. Veltzmann (Berzelius Jahresb. 29. 1, 59; Schindler, Mag. Pharm. 26. 74; Bonnet, A. 9. 165; Dulk, Berl. Jahresb. 24. 2, 74; Horst, Br. Arch. 7. 75; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 6 bis 7). In der Technik durch gelindes Rösten von Zinkblenden. Auslaugen und Abdampfen der Laugen bis zur beginnenden Krystallisation (Borre, J. Chim. méd. [4] 5. 454; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1339; W. J. 1876. 564; Kerl,



Rammelsberger, Hüttenprozess Clausthal 1861; B. H. Z. 1853/54. 283; Bräuning, Preuss. Z. B. H. S. 26. 145; Quirin, Naumann, Die Extraktion, Schemnitz 1863). Rhombische, farblose Kryst., mit  $\text{MgSO}_4$  isomorph (Brooke, A. phil. 22. 437). Bei Darstellung von Doppelsalzen, die es besonders mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet, ändert es nicht selten die Krystallform, z. B. scheiden sich aus einer ges. Lsg. bei Gegenwart von Eisensulfat monokline Kryst. aus (Lecoq de Boisbaudran, Bl. [2] 8. 3; J. 1867. 162; Rammelsberg, P. A. 91. 321; Lefort und Nicklès, A. ch. [3] 23. 95; v. Hauer, P. A. 125. 635; J. 1865. 271; Grailich, Wien. Akad.-Ber. 27. 172; Weltzien, A. 91. 293; Vohl, A. 94. 73; Schiff, A. 107. 64; Schäuuffele, J. Ph. [3] 17. 268; 21. 81). SG. 2,036 (Filhol), 1,953 (Schiff), 1,957 (Buignet). Das Salz reagiert sauer, schmeckt widrig, herb und wirkt brechen-erregend; die Kryst. verwittern schwach an der Luft, verlieren bei 100° 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und bei gelindem Glühen das letzte Mol. (v. d. Zoorn, Ed. Phil. J. 17. 408; Kühn, Schw. 60. 336; Graham, Ed. Phil. J. 17. 422; Pierre, A. ch. [3] 16. 241). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

100 Thle. lösen nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 467) bei:

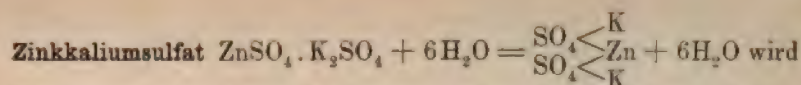
Grad	$\text{ZnSO}_4$	$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	Grad	$\text{ZnSO}_4$	$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
0°	43,02	115,22	60	74,20	313,48
10	48,36	133,21	70	79,25	369,36
20	53,13	161,49	80	84,60	442,62
30	58,40	190,90	90	89,78	533,02
40	63,52	224,05	100	95,03	653,59
50	68,75	263,84			

SG. der Lsgn. nach Gerlach (Fr. 8. 260) und Schiff (A. 110. 71):

$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ %	SG. bei 15° (Gerlach)	SG. bei 20,5° (Schiff)	$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ %	SG. bei 15° (Gerlach)	SG. bei 20,5° (Schiff)
5	1,0288	1,0289	35	1,2315	1,2285
10	1,0593	1,0588	40	1,2709	1,2674
15	1,0905	1,0899	45	1,3100	1,3083
20	1,1236	1,1222	50	1,3532	1,3511
25	1,1574	1,1560	55	1,3986	1,3964
30	1,1933	1,1914	60	1,4451	1,4439

In üblicher Weise (Baumwollpfropfen!) lassen sich übersättigte Lsgn. herstellen, aus welchen nach Schröder (A. 109. 45; J. 1858. 50) eine in  $\text{H}_2\text{O}$  leichter lösl. Modifikation von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  auskryst. soll. In Alk. unlösl. 100 Thle. einer ges. Lsg. in Weingeist von 40°<sub>o</sub> enthalten 3,48 Thle.  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Schiff, J. 1861. 87).

Anwendung. In der Kattundruckerei, zur Darstellung von O. rauchender Schwefelsäure, Zinkfarben, zum Konserviren von Holz und Häuten, in der Papierfabrikation, zur Erzeugung von Eisglas, als feuerfester Anstrich, als Arzneimittel etc. (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1349).



beim Verdunsten eines konz. Lösungsgemisches beider Salze erhalten (Graham, Phil. Mag. 18. 417). Monokline Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Mg-Salz (Rammelsberg, Krystallogr. Ch. 1855. 243; Teschemacher, Kastn. 13. 197). SG. 2,153. In 5 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Buchholz, N. J. Ph. 9. 2; J. 1866. 222); zeigen saure Reaktion, verlieren im Vakuum schon bei  $25,5^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das letzte jedoch erst bei  $121^\circ$  (Graham, vergl. Gmelin-Kraut 1875. 3. 45; Tobler, A. 95. 193; J. 1855. 309). Optische Eigenschaften Murmann und Rotter (A. W. 24). Löslichkeit Tobler (A. 95. 193). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

0	10	15	25	36	45	50	58	65	$70^\circ$
12,6	18,7	22,5	28,8	39,9	51,2	54,0	67,6	81,3	87,9

**Zinknatriumsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{NaHSO}_4$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Graham, Phil. Mag. 18. 417). Beim Verdunsten einer ges. Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher T. (Karsten, Schrift d. Berl. Akad. 1841; Buchholz, A. Ph. [2] 127. 66; J. 1866. 222). Monokline Kryst., die beim Erhitzen das  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, bei beginnender Glühhitze schmelzen und an feuchter Luft zerfließen (Graham l. c.; Miller, Phil. Mag. [3] 31. 540; J. 1847/48. 435).

**Zinkammoniumsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Tobler, A. 95. 193; J. 1855. 310). Monokline, wasserhelle Kryst. vom SG. 1,910, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 218; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391; J. 1851. 166; Pierre, A. ch. [3] 16. 244; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 39; Murmann und Rotter, A. W. 34). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei

0	10	13	15	20	30	45	60	75	$85^\circ$
7,3	8,8	10,0	12,5	12,6	16,5	21,7	29,7	37,8	46,2

**Zinksulfatammoniak**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Man leitet durch eine warm ges.  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg.  $\text{NH}_3$ , bis der im Anfang entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und lässt erkalten (Kane, A. ch. 72. 304; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 39).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus der Lsg. von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  beim Verdunsten bei gewöhnlicher T. (Kane l. c.). Durchsichtige Kryst., die beim Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  liefern (Kane l. c.).

$4\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten beim Uebersättigen einer kochenden Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  und darauffolgenden Entfernen von  $\text{NH}_3$  durch längeres Kochen (Schindler, Rep. 31. 20; Mag. Pharm. 36. 57).

**$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$** . Man leitet  $\text{NH}_3$  über trockenes  $\text{ZnSO}_4$ ; 100 Thle.  $\text{ZnSO}_4$  absorbiren 51,22 Thle.  $\text{NH}_3$  (H. Rose, P. A. 20. 149). Weisses Pulver, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zersetzt.



**Zinkmagnesiumsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus einer Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  unter  $35^\circ$  (Pierre, A. ch. [3] 16. 244).

$3\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{MgSO}_4 + 56\text{H}_2\text{O}$  (Schiff, A. 107. 64; J. 1858. 308).

**Zinkmagnesiumkaliumsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Schiff, A. 107. 64; J. 1858. 308).

**Zinkmagnesiumammoniumsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Schiff l. c.).

**Zinkmagnesiumkaliumammoniumsulfate.**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Schiff l. c.).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  (?) (Schiff l. c.).

$2\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\text{H}_2\text{O}$  (Schiff l. c.).

**Saures Zinksulfat**  $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  wurde aus einer sauren  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. zufällig erhalten (v. Kobell, J. pr. 28. 492). Monokline Kryst., die beim Schmelzen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  entwickeln. Schwer lösl. in kaltem, leicht in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (v. Kobell l. c.).

**Basische Zinksulfate.**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Behandeln einer konz. Lsg. von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{ZnO}$  und starkem Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Schindler, Mag. Pharm. 31. 181). Sehr leichter, lockerer Niederschlag, der kein  $\text{CO}_2$  absorbirt, zerfällt bei gelindem Glühen in  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnSO}_4$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Schindler l. c.).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$  wird durch Behandlung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Kane, A. ch. 72. 310). Weisses Pulver, das beim Erhitzen 24,12%  $\text{H}_2\text{O}$  verliert (Kane l. c.).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ -Lsg. mit einer nicht hinreichenden Menge  $\text{KOH}$  oder kocht die gleiche Lsg. mit  $\text{Zn}$  oder  $\text{ZnO}$ . Man zersetzt  $\text{ZnSO}_4$  theilweise durch Glühen und zieht mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  aus (A. Vogel, J. pr. 29. 282; Kühn, Schw. 60. 337). Weisse, glänzende, undurchsichtige Schuppen, die luftbeständig sind und bei gelindem Glühen in  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnSO}_4$  zerfallen. In  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, lösl. in kochender  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. (Kühn l. c.; Schindler, Mag. Pharm. 31. 180).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  bildet sich beim Behandeln von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NaOH}$  bei  $192$  bis  $218^\circ$  (Thugutt, Z. f. anorg. Ch. 1892. II. 150).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$ . Man behandelt eine  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. längere Zeit mit  $\text{Zn}$  (Schindler, Mag. Pharm. 31. 182). Lange, zarte Nadeln (Schindler l. c.).

**Zweifach-basisches Salz** (?) wird nach Gmelin-Kraut (6. Aufl. 3. 22) beim längeren Behandeln von  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Zn}$  oder  $\text{ZnO}$  erhalten, ferner wenn man aus der einen Hälfte einer konz.  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg.  $\text{ZnO}$  fällt und mit der andern Hälfte der Lsg. zusammenbringt.

## Zink und Stickstoff.

**Zinknitrid**  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ . Man erh. Zinkamid zur dunklen Rothglut (Frankland, Phil. Mag. [4] 15. 149; J. 1857. 418). Graues Pulver, das durch  $\text{H}_2\text{O}$  mit grosser Heftigkeit zersetzt wird (Frankland l. c.).

**Zinknitrit**  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man füllt eine Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  mit Baryumnitrit und verdunstet das Filtr. im Vakuum (Lang, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1860; J. 1862. 99). Zerfliessliche, undeutliche Kryst., die bei  $100^\circ$  Stickoxyd entwickeln (Lang l. c.).

**Zinkkaliumnitrit**  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus dem Lösungsgemisch beider Salze aus (Lang, Sv. Vetensk. Akad. Hdl. 1860; J. 1862. 101). Kurze, gelbe, zerfliessliche Prismen, die sich leicht zersetzen (Lang l. c.).

**Basisches Zinknitrit**  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{ZnO}$ . Man verdunstet eine Lsg. von  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlichem Luftdruck und behandelt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 162). Weisse Blättchen (Hampe l. c.). Beim Lösen von Zn in  $\text{HNO}_3$  oder durch Behandeln einer Lsg. von Zinknitrat in  $\text{NH}_3$  mit Zn bildet sich ebenfalls Zinknitrit (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. 11. 187; J. 1859. 196).

**Zinknitrat**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 296,42; mit 27,27 ZnO, 36,37  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 36,36  $\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Lösen von Zn in  $\text{HNO}_3$  (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 34; Frémy, Encyclop. chim. 3. 72). Wasserhelle, vierseitige Säulen, die auf Kohle mit rother Flamme verpuffen und an der Luft zerfliessen. S.  $36,4^\circ$ . Sied.  $131^\circ$  (Ordway, Sill. Am. [2] 27. 14; J. 1859. 113). Verliert bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und darüber erh. auch  $\text{HNO}_3$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Pierre, A. ch. [3] 16. 227; Vogel und Reischauer l. c.; Graham, A. 29. 17; Millon, C. r. 14. 905; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 35; Schindler, Mag. Pharm. 31. 167; 36. 43). SG. der Lsgn. bei  $17,5^\circ$  (Franz, J. pr. [2] 5. 274):

0	10	15	20	25	30	35	40	45	50%
1,0496	1,0968	1,1476	1,2024	1,2640	1,3268	1,3906	1,4572	1,5258	1,5984

Anwendung. Zur Prüfung der Gläser, ob dieselben an der Luft mehr oder weniger leicht erblinden (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1352).

**Basische Zinknitrate.**  $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ZnO}$  bildet sich beim Erwärmen des neutralen Salzes auf  $100^\circ$ , zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  in neutrales Salz und ZnO (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. 11. 137; J. 1859. 196).

**$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ZnO}$ .** Man erh. das Salz  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bis salpetrige Säure zu entweichen beginnt. Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Ditte, A. ch. [5] 18. 325).

**$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$**  entsteht durch Erhitzen des neutralen Salzes, bis die geschmolzene Masse trübe geworden, Behandeln nach dem Erkalten mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Digeriren mit einer Lsg. des neutralen Salzes (Schindler l. c.).

**$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$ .** Darstellung Gerhardt (J. Ph. [3] 12. 61). Nadelförmige Kryst.

**$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{ZnO} + 5\text{H}_2\text{O}$ .** Man kocht Zn mit einer Lsg. von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , dampft ein bis zur Syrupkonsistenz und behandelt mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Ferrel, Bl. [3] 7. 553); feine Nadeln.

**$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{ZnO} + 6\text{H}_2\text{O}$**  wird erhalten durch Erhitzen des neutralen Nitrates mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  im Rohre auf 100 bis  $350^\circ$  unter Zusatz von Marmor; feine Nadeln (Rousseau und Tite, C. r. 114. 1184; Werner, Berthelot, C. r. 114. 1254).



$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von Zn auf eine Lsg. des neutralen Salzes (Bertels l. c.).

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{ZnO} + 7\text{H}_2\text{O}$  (Ribau, C. r. 114. 1357).

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{ZnO} + 8\text{H}_2\text{O}$  (Ribau l. c.).

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man erh. das neutrale Salz, bis es beinahe fest geworden (Grouvelle, A. ch. 19. 137; Schindler l. c.).

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine Lsg. des neutralen Salzes unvollständig durch  $\text{NH}_3$  (Grouvelle l. c.).

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch längeres Siedenlassen des neutralen Salzes, bis es 42%  $\text{H}_2\text{O}$  verloren, erhalten (Ordway, Sill. Am. [2] 27. 14; J. 1859. 113).

$4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{ZnO} + 14\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten beim Behandeln von  $3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Bertels, J. 1874. 274).

## Zink und Phosphor.

**Zinkphosphid**, Phosphorzink  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Man erh. fein vertheiltes Zn in P-Dampf zur Rothglut (Schrötter, A. W. 1849. 301; J. 1849. 249). Durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln.  $\text{ZnO}$ , 1 Thl. Phosphorsäure und 7 Thln. Kohle (Hvoslef, A. 100. 99; J. 1856. 284). Beim Erhitzen eines Gemenges von 2  $\text{MgHPO}_4$ , 2  $\text{ZnS}$  und 7 Kohle auf Weissglut (Renault, A. ch. [4] 9. 162; J. 1866. 220). Man erh. Zn im H-Strom, bis es zu dest. beginnt, und leitet dann mit H P-Dampf darüber (Vigier, Bl. 1861. 5; J. 1849. 249; Emmerling, B. 1879. 152). Gut ausgebildete, wismuthglänzende Säulen vom SG. 4,76 (Hvoslef l. c., Renault, Berzelius). Wird durch Erhitzen mit  $\text{PbS}$  in  $\text{ZnS}$ , Pb und P zerlegt, in verd. Säuren unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff lösl. (Renault l. c.). Wird in der Heilkunde benutzt (Ph. C. 1868. 32).

$\text{ZnP}$  bildet sich als Nebenprodukt zuweilen bei der Darstellung von  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (Renault, A. ch. [4] 9. 162; J. 1866. 220). Glänzende, luftbeständige Nadeln (Renault l. c.).

$\text{Zn}_3\text{P}_4$  wird erhalten beim Behandeln von Zinkoxyphosphür (s. unten) mit  $\text{HCl}$ . Rother Rückstand (Renault l. c.).

$\text{ZnP}_2$  entsteht beim Erhitzen von Natriumhexametaphosphat  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  mit fein vertheiltem Zn und Auskochen mit  $\text{HCl}$  (Hvosleff, A. 100. 99; J. 1856. 284). Man erh.  $\text{ZnCl}_2$  mit Phosphorbaryum oder glüht  $\text{ZnO}$  in Phosphorwasserstoff (H. Rose, P. A. 24. 318). Graue, metallglänzende Blättchen, die beim Erhitzen P verlieren und durch  $\text{HCl}$  nicht angegriffen werden (Hvosleff l. c.).

$\text{ZnP}_4$  wird beim Auflösen von  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  in verd.  $\text{HCl}$  als Rückstand erhalten (Renault l. c.). Gelbes, amorphes, sehr leicht entzündliches Pulver (Renault).

Ueber weitere Bildungen von Phosphorzink vergl. Landgrebe (Schw. 53. 460), Frommer (J. pr. 34. 242), Wöhler (A. 31. 236), Gmelin-Kraut 1875. 3. 12).

**Zinkhydrophosphid**, Phosphorwasserstoffzink. Dizinkophosphid  $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_2$  bildet sich beim Einleiten von trockenem Phosphorwasser-

stoff in eine stark abgekühlte ätherische Lsg. von Zinkäthyl (Drechsler und Finckenstein, B. 4. 352). Weisser, pulveriger Niederschlag, der beim geringsten Erhitzen, sowie beim Lösen in  $H_2O$  zersetzt wird.

**Zinkoxyphosphür**  $ZnP_2O$  (?). Man erh.  $ZnS$  mit Phosphaten und Kohle. Entsteht auch beim Ueberleiten von P-Dampf über rothglühendes  $Zn$  oder  $ZnO$ ; bei Sublimation von  $Zn_3P_2$  (Renault, A. ch. [4] 9. 162; J. 1866. 220). Orangefarbene bis zinnoberrothe Nadeln (Renault, vergl. Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 14).

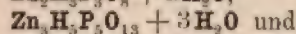
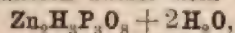
**Zinkhypophosphit**  $Zn(H_2PO_2)_2 + H_2O$ . Man löst  $Zn$  in erw. unterphosphoriger Säure und dampft ein (H. Rose, P. A. 11. 92; Würtz, A. ch. [3] 16. 195). Luftbeständige, rhomboëdrische Kryst. (H. Rosel. c.).

$Zn(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$  wird beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. von  $Zn$  in unterphosphoriger Säure (Würtz, A. ch. [3] 16. 195; A. 58. 53) erhalten. Reguläre Octaëder, die schnell verwittern (Würtz l. c.).

**Zinkphosphit**  $ZnHPO_3$  entsteht durch Fällen einer  $ZnSO_4$ -Lsg. mit durch  $NH_3$  neutralisirtem Phosphortrichlorid und freiwilliges Verdunsten (H. Rose). Man sättigt eine Lsg. von Phosphortrichlorid in  $H_2O$  fast ganz mit  $ZnO$  oder fügt Zinkacetat hinzu, neutralisirt mit  $Na_2CO_3$  und überlässt der freiwilligen Verdunstung (Rammelsberg, P. A. 132. 481).

$2ZnHPO_3 + 5H_2O$ ; MG. 379,24; mit 42,63  $ZnO$ , 28,95  $P_2O_3$  und 28,42  $H_2O$ . Wird dem  $ZnHPO_3$  entsprechend dargestellt, nur wird die erhaltene Lsg. eingedampft (Rammelsberg l. c.). Krystallischer Niederschlag, der bei 250 bis 280° alles  $H_2O$  verliert, beim Glühen  $H$  entwickelt und ein Gemenge von  $ZnP$  und pyrophosphorsaurem Zink hinterlässt. In kaltem  $H_2O$  leichter als in warmem lösl. (Rammelsberg l. c.).

Aus der ges. Lsg. des Zinkphosphats erhält man beim freiwilligen Verdunsten ausser dem wasserfreien noch folgende Salze:



$Zn_2H_3P_3O_{14} + H_2O$ . Sie schmelzen bei 200° und entwickeln bei 300° Phosphorwasserstoff (Rammelsberg, P. A. 132. 498; H. Rose, P. A. 9. 29; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 15).

**Zinkorthophosphat**  $Zn_3(PO_4)_2$  wird beim Auflösen von neutralem Zinkphosphat in überschüssigem, kochendem  $ZnCl_2$  (de Schulten, Bl. [3] 2. 300; B. 1889 c. 728) erhalten. Prismen vom SG. 3,998 bei 15°, schmelzen bei starker Rothglut (de Schulten l. c.).

$Zn_3P_2O_8 + 4H_2O$  kommt als Hopeit vor (Brewster). Zur Darstellung behandelt man Zinkkarbonat mit wässriger Phosphorsäure (Debray, A. ch. [3] 61. 419; J. 1860. 72) oder man fällt eine  $Zn$ -Lsg. mit zweidrittelgesättigtem phosphorsaurem Alkali (Schindler, Mag. Pharm. 26. 62; Debray, Bl. [2] 2. 14; Mitscherlich, Heintz, A. 143. 356; J. 1867. 258). Weisses Krystallpulver, das in  $H_2O$  nicht, leicht in Säuren und  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  etc. lösl. ist (vergl. auch Graham, A. 29. 23).

$Zn_3P_2O_8 + 5H_2O$  (?) bildet sich beim Fällen einer  $ZnSO_4$ -Lsg. mit überschüssigem Dinatriumphosphat (Skey, Ch. N. 22. 61).



$\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde als amorphes Pulver beim Fällen des sauren Orthophosphates mit Alk. erhalten (Reinoso, C. r. 34. 795; J. 1852. 318).

Ein saures Salz wird durch Auflösen von Zn, Zinkkarbonat oder -phosphat in überschüssiger Phosphorsäure als gummiartige Masse erhalten (Wenzel, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 16).

**Zinknatriumphosphat**  $\text{ZnNaPO}_4$ . Man schmilzt gleiche Theile von Natriumammoniumphosphat mit  $\text{ZnO}$  und wäscht die pulverisirte Schmelze mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Scheffer, A. 145. 53; J. 1867. 259). Weisse, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure schwer, in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  lösl. Masse (Scheffer).

**Zinkammoniumorthophosphat**  $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ . Man erh. eine Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  und überschüssigem phosphorsaurem Ammonium auf ca.  $80^\circ$  und erw. den erhaltenen Niederschlag einige Zeit mit der darüber befindlichen Lsg. (Debray, C. r. 59. 40; J. 1864. 130).

$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Fällen einer Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  mit Ammoniumphosphat (Bette, A. 15. 129; Debray l. c.; Heintz, A. 143. 156; Ch. C. 1868. 441). Mikroskopische, farblose, rechtwinklige Tafeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Heintz, Bette l. c.).

$\text{ZnHPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  und Ammoniumphosphat (Debray l. c.). Kryst. (Debray).

$\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{ZnO}$ . Man löst  $\text{ZnSO}_4$  und Phosphorsäure in einem grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$ -Flüss. (Schweikert, A. 145. 57; Ch. C. 1868. 720). Mikroskopische Schuppen (Schweikert).

$\text{Zn}(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{ZnO} + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der Lsg. von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{ZnO}$  bei Winterkälte aus (Rother, A. 143. 356; Ch. C. 1868. 442). Undeutliche Blättchen (Rother l. c.).

**Zinkpyrophosphat**  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Man fällt die Lsg. eines Zn-Salzes mit Natriumpyrophosphat (Stromeyer, Schw. 58. 129; Schwarzenberg, A. 65. 151). Weisse, voluminöse Masse, die durch Behandeln mit wässriger  $\text{SO}_2$  und Kochen als schweres, weisses krystallisches Pulver erhalten werden kann; beim Glühen im H-Strom sublimirt Zn und phosphorige Säure unter Entwicklung von geringen Mengen Phosphorwasserstoff, während ein ZnO- und phosphorsäurehaltiger Rückstand bleibt (Schwarzenberg l. c.). In Säuren und Kalilauge lösl. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf ca.  $300^\circ$  entsteht saures und neutrales orthophosphorsaures Zink.

**Zinkpyrophosphatammoniak**  $3\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. wird mit so viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, dass  $\text{NH}_3$  keinen Niederschlag mehr gibt, und sodann ein Lösungsgemisch von Natriumphosphat und  $\text{NH}_3$  zugefügt (Bette, A. 15. 129). Lockere Flocken (Bette l. c.).

**Zinkmetaphosphat** bildet sich beim Verbrennen von Schwefelphosphorschwefelzink (Berzelius, A. 46. 150).

**Zinkdimetaphosphat**  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  entsteht beim Behandeln von  $\text{ZnO}$  mit überschüssiger Phosphorsäure, Erhitzen bis zur Rothglut und langsamem Abkühlen (Fleitmann, P. A. 78. 350). Kryst., die nur in kochender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. sind (Fleitmann l. c.).

**$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .** Man fällt  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit dimetaphosphorsaurem Ammonium (Fleitmann, P. A. 78. 258). Kleine, farblose, durchsichtige Kryst., die in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. sind und ihr Krystallwasser erst bei beginnender Rothglut verlieren (Fleitmann l. c.).

**Zinknatriumtrimetaphosphat**  $2\text{ZnP}_2\text{O}_6 \cdot \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$  (?). Darstellung vergl. Fleitmann und Henneberg (A. 65. 304).

**Zinkmetaphosphatammoniak** (?). Man behandelt eine mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzte  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. mit einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{NaPO}_4$  (Bette, A. 15. 126). Weisses Pulver (Bette).

**Zinkthiophosphat, Zinksulfophosphat**  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{ZnS}$  mit überschüssigem  $\text{P}_2\text{S}_5$  nach:  $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{P}_2\text{S}_5 = \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8 + 2\text{PSCl}_3$  und  $3\text{ZnS} + \text{P}_2\text{S}_5 = \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ . Weisses, kryst. Pulver (Glatzel, Fr. 4. 186).

## Zink und Arsen.

**Zinkarsenid, Arsenzink**  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  entsteht beim Vermischen von 2 Mol. geschmolzenem Zn mit 1 Mol. As-Pulver, oder beim Zusammenschmelzen von gleichen Mol. Zn und As (Vogel, J. pr. 6. 345). Beim Erhitzen von Zn mit arseniger Säure (Bergmann; Gehlen; Muspratt, Techn. Ch. [3] 7. 1276; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 58). Die Vereinigung von Zn und As erfolgt unter Feuererscheinung. 100 Thle. Zn und 100 Thle. As liefern ohne Feuererscheinung 172 Thle. sehr spröde Legirung (Gehlen; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 58). Wird durch Ueberleiten von As-Dampf im H-Strom über nicht bis zum Schmelzen erh. Zn dargestellt (Descamps, C. r. 86. 1022; J. 1878. 232). Man unterwirft fein vertheiltes As und Zn-Staub einem Druck von 6500 Atm. (Spring, Belg. Akad. Bl. [3] 5. 229; B. 1883. 324; J. 1883. 28). Octaëdrische, glänzende Kryst. (Descamps l. c.; Cooke, Sill. Am. [2] 31. 191) oder büschelförmig vereinigte Nadelchen (Descamps l. c.). Entwickelt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  Arsenwasserstoff (Soubeiran).

**Zinkarsenit**  $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_6$  bildet sich beim Fällern einer mit  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  versetzten Lsg. von  $\text{ZnSO}_4$  durch eine ges. Lsg. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (Bloxam, Soc. Ch. Ind. 15. 281; J. 1862. 160). Krystallin. Pulver von Perlmutterglanz (Bloxam l. c.).

**Zinkarseniat**  $2\text{ZnO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  (Lefèvre, C. r. 110. 405; B. 1890 c. 273).

**$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$**  entsteht beim Auflösen von neutralem Zinkarseniat in überschüssigem kochendem  $\text{ZnCl}_2$  (de Schulten, Bl. [3] 2. 300; B. 1889 c. 729).

**$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .** Man fällt  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. mit Trinatriumarseniat  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  (Salkowski, J. pr. 104. 162; J. 1868. 234; Demel, J. 1879. 1279). Gallertartiger Niederschlag (Salkowski).

**$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$**  findet sich in der Natur als Köttigit in Verbindung mit Ni oder Co ( $\text{ZnCoO}_3\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$ ).

**$\text{ZnO} \cdot \text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$**  kommt natürlich als Adamin vor und ist isomorph mit Olivenit und Libethenit (De Cloizeaux, Bl. [2] 5. 438; Friedel, Bl. [2] 5. 433; J. 1866. 949).



$5\text{ZnO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. mit zweidrittelgesättigtem arsensaurem Natrium (Salkowski l. c.). Weisses Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{HNO}_3$  und wässriger Arsensäure.

$\text{ZnHAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen von  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. mit arsensaurem Ammonium und 8- bis 14tägiges Digeriren bei  $100^\circ$  (Debray, Bl. [2] 2. 14; J. 1864. 131). Man löst  $\text{ZnO}$  in Arsensäure (Demel, B. 1879. 1279; Salkowski, J. 1868. 234). Kleine Tafeln, aus der letzten Mutterlauge kleine Nadeln (Demel l. c.).

Ein saures Salz wird beim Behandeln von Zn oder  $\text{ZnO}$  mit überschüssiger Arsensäure und Abdampfen in Würfeln erhalten (Berzelius, Fischer, P. A. 9. 261).

**Zinkdiarseniat**  $2\text{ZnO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Zn erhalten (Debray, J. 1884. 131; Demel, J. 1879. 273 bis 278; Moissan, C. r. 102. 763). Ortho- oder klinorhombische Prismen (Moissan l. c.).

**Zinkkaliumarseniat**  $2\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  entsteht durch Einwirkung von Kaliumarseniat auf  $\text{ZnO}$  (Lefèvre, C. r. 110. 405). Prismen (Lefèvre l. c.).

**Zinknatriumarseniat**  $2\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  entsteht durch Einwirkung von Natriumarseniat auf  $\text{ZnO}$  (Lefèvre, C. r. 110. 405; B. 1890 c. 273). Prismen (Lefèvre).

$\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  (Lefèvre l. c.).

**Zinkarsensulfid**, Arsendisulfidschwefelzink, Zweifach-Schwefelarsenzink (?) entsteht durch Fällung einer neutralen Zn-Lsg. mit in Schwefelnatrium gelöstem  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Berzelius, P. A. 7. 145). Gelbrother Niederschlag.

**Zinksulfarsenit**, Arsentrisulfidschwefelzink, Dreifach-Schwefelarsenzink  $\text{ZnS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  wird wie Arsendisulfidschwefelzink dargestellt, nur mit Verwendung von  $\text{As}_2\text{S}_5$  (Berzelius l. c.).

**Zinksulfarseniat**, Arsenpentasulfidschwefelzink, Fünffach-Schwefelarsenzink  $\text{ZnS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ . Man fällt eine Arsensäure und ZnO enthaltende Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Wöhler, Berz. J. 21. 150). Gelbes Pulver.

**Dizinksulfarseniat**  $2\text{ZnS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ . Durch Fällung einer neutralen Zn-Lsg. mit Dinatriumsulfarseniat  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_7$  (Berzelius l. c.). Pomeranzengelber Niederschlag.

$3\text{ZnS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ . Darstellung entsprechend  $2\text{ZnS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ , jedoch mit Trinatriumsulfarseniat  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  (Berzelius l. c.).

**Zinksilikoarsenid**, Arsensiliciumzink entsteht beim Zusammenschmelzen von Zn, Si und überschüssigem As unter einer Decke von Kryolith und NaCl (Winkler, J. pr. 91. 193; Ch. C. 1864. 777).

## Zink und Antimon.

**Zinkantimon**, Antimonzink  $\text{ZnSb}$  wird durch Zusammenschmelzen von 33 Zn und 67 Sb dargestellt (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 60; Cooke, Sill. Am. [2] 18. 229; 20. 222; 30. 194; J. 1854. 354; J. 1855. 389; 1860. 13; 1885). Silberweisse, rhombische Kryst. (Cooke l. c.).

**Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>.** Man schmilzt 43 Zn und 57 Sb zusammen (Cooke l. c.). Silberweisse, rhombische Prismen. SG. 6,48, entwickelt mit kochendem H<sub>2</sub>O H (Cooke l. c.).

**Zinkantimoniat** Zn(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + xaq (?) entsteht beim Behandeln einer ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. mit KSbO<sub>3</sub> oder NaSbO<sub>3</sub> (Heffter, P. A. 86. 418; J. 1852. 385). Kleine weisse Kryst. (Berzelius l. c.).

**Zinksulfantimoniat**, Antimonpentasulfidschwefelzink 3ZnS. Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Man fällt ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. mit Trinatriumsulfantimoniat Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> (Rammelsberg, P. A. 52. 233). Dunkelpomeranzengelber Niederschlag (Rammelsberg l. c.).

## Zink und Wismuth.

Bi vereinigt sich mit Zn beim Zusammenschmelzen nicht, man erhält dabei jedoch ein wenig Zn-haltendes Bi (Matthiessen und v. Rose, Proc. R. Soc. 11. 430; J. 1861. 275; Fournet, A. ch. 54. 247; Marx, Schw. 58. 465; vergl. auch Calveret und Johnson, Phil. Mag. [4] 18. 354; J. 1859. 120; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 60).

**Zinkwismuthjodid**, Jodwismuthzink ZnJ<sub>2</sub>.2BiJ<sub>3</sub> + 12H<sub>2</sub>O. Man sättigt eine warme Lsg. von ZnJ<sub>2</sub> mit BiJ<sub>3</sub> und verdunstet bei mittlerer T. (Linau, P. A. 111. 240; J. 1860. 178). Dunkelrothe Prismen, die an der Luft schnell verwittern (Linau l. c.).

**Zinkwismuthjodürbromid**, Jodwismuthbromzink ZnBr<sub>2</sub>.BiJ<sub>3</sub> + xaq. (?) wird wie die entsprechende J-Verbindung unter Anwendung von ZnBr<sub>2</sub> dargestellt (Linau l. c.).

## Zink und Kohlenstoff.

**Zinkkohlenstoff** (?). Ueber Existenz dieser Verbindung vergl. Berzelius und Gmelin-Kraut (6. Aufl. 3. 2, 11).

**Zinkkarbonat** ZnCO<sub>3</sub>; MG. 124,73; mit 64,81 ZnO und 35,19 CO<sub>2</sub>; findet sich in der Natur als Zinkspath oder edler Galmei und wird nach Sénarmont (A. ch. [3] 32. 154; C. r. 28. 693; J. 1849. 224) durch Erhitzen von ZnSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhalten. Das natürlich vorkommende ZnCO<sub>3</sub> zeigt hexagonale und zwar rhomboëdrisch-hemiëdrische, weisse, durchsichtige Kryst., die nicht vor dem Löthrohr schmelzen; in Säuren unter Brausen und in KOH lösl. SG. 4,42 (Haidinger, Wollaston 4. 45; Lewy, A. Min. [4] 4. 507). Härte 5 (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1148).

2ZnCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O bildet sich bei der Digestion eines basischen Zinkkarbonates mit Ammoniumbikarbonat; weisses amorphes Pulver (A. ch. [3] 35. 455).

5ZnCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O entsteht durch Fällung von ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. mit überschüssigem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der Kälte; weisses Pulver, das bei 200° noch H<sub>2</sub>O zurückhält (Rose, P. A. 85. 107; J. 1852. 306).



**Zinkkaliumkarbonat**  $6\text{ZnCO}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln von  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit einer Lsg. von dreiviertelgesättigtem Kaliumkarbonat, schnelles Waschen der erhaltenen Kryst. mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Vakuum (Deville, A. ch. [3] 33. 99). Sechsseitige Säulen (Deville l. c.).

**Zinknatriumkarbonat**  $8\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt eine  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit einer ges. Lsg. von dreiviertelgesättigtem Natriumkarbonat im Ueberschuss (Deville, A. ch. [3] 33. 101; J. 1851. 311; vergl. Wöhler, P. A. 28. 616). Mikroskopische, glänzende, regelmässige Octaëder und Tetraëder (Deville l. c.).

**Zinkammoniumkarbonat**  $(\text{ZnO})_3 \cdot (\text{NH}_4\text{OH})(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch Ammoniumkarbonatlsg. unter Anwendung einer Zn-Anode (Kassner, A. P. 27. 673 bis 678; B. 1889c. 834). Weisses, krystallin. Pulver; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., gibt aber an dasselbe Spuren von  $\text{NH}_3$  ab (Kassner l. c.).

**Zinkkarbonatammoniak**  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{NH}_3$  entsteht beim Behandeln von frisch gefälltem  $\text{ZnCO}_3$  mit einer Lsg. von Ammoniumkarbonat (Favre, A. ch. [3] 10. 474).  $\text{ZnCl}_2$  versetzt man mit  $\text{NH}_3$  im Ueberschuss, gibt eine Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  hinzu und lässt bei gewöhnlicher T. an der Luft verdunsten (Wöhler, P. A. 28. 616). Man löst Zinkfeile oder  $\text{ZnO}$  in Ammoniumkarbonatlsg. und dampft ein (Lassonne, Cr. J. 5. 59; Roloff, A. Gehl. 6. 443). Weiss, seidenglänzende Nadeln (Wöhler, Lassonne l. c.) oder rektanguläre Prismen (Favre); wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  langsam zersetzt.

**Basische Salze.**  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ . Nach H. Rose (P. A. 85. 107; J. 1852. 306; A. ch. [3] 42. 106) bilden sich beim Behandeln der Lsgn. von Zn-Salzen mit neutralen Alkalikarbonaten basische Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung, entsprechend den Bedingungen, die bei der Darstellung innegehalten wurden; man erhält ein Salz der obigen Zusammensetzung, wenn man mit  $30^\circ$  warmen Lsgn. arbeitet und den Niederschlag bei  $100^\circ$  trocknet (Boussingault, A. ch. 29. 284).

$\text{ZnCO}_3 \cdot \text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fälln einer kalten neutralen Zn-Lsg. mit Natriumsesquikarbonat und Trocknen des Niederschlages an der Luft (Boussingault l. c.).

$\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$  kommt in der Natur als Zinkblüthe, Hydrozinkit, Marionit, Zinkonit vor. Nach Smithsonian besitzt das Mineral die Zusammensetzung  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 5\text{ZnO} + 8\text{H}_2\text{O}$ , nach A. Cossa  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 5\text{ZnO} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; blassgelbe bis schneeweisse Massen vom SG. 3,252.

$\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird beim Zusammenbringen sehr verd. Lsg. von Zn und Alkalikarbonat erhalten (Rose l. c.).

$\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (Schindler, Mag. Pharm. 26. 74).

$\text{ZnCO}_3 \cdot 7\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird wie das eben beschriebene Salz erhalten, nur unter Anwendung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Schindler l. c.).

$\text{ZnCO}_3 \cdot 7\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung eines feuchten  $\text{CO}_2$ -Stromes auf in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes  $\text{ZnO}$  (Bonsdorf, Frémy, Encycl. chim. 3. 204).

$2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von Natriumbikarbonatlg. auf  $\text{ZnCO}_3$  (Rose l. c.). Lefort erhielt nach derselben Methode das Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Fällen eines Zn-Salzes mit Soda (Jansey, Mag. Pharm. 26. 74; Herberger, Rep. 48. 382; Frederking, Rep. 56. 72).

$3\text{ZnCO}_3 \cdot 5\text{ZnO} + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Zersetzung von  $2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{NH}_3$  mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Favre, A. ch. [3] 10. 474).

**Zinkbikarbonat**  $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2 + x\text{aq}$  (?) wird durch Auflösen des neutralen  $\text{ZnCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Jahn, A. P. 28. 113).

**Zinkeyanid**, Cyanzink  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  bildet sich beim Einleiten von HCN in Zinkacetat (Wöhler, Berz. J. 20. 152; vergl. Oppermann, J. 1860. 226; Bette, A. 31. 224). Amorphes Pulver, bei langsamer Abscheidung stark glänzende, orthorhombische Prismen (Johannis, A. ch. [5] 26. 489). In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unlösl., lösl. in Alkalien und KCN, aus letzterer Lsg. fällt  $\text{Na}_2\text{S}$   $\text{ZnS}$  (Wöhler, A. 89. 376); zersetzt sich erst bei starkem Glühen (Rammelsberg, A. 64. 300).

**Zinkkaliumcyanid**, Cyanzinkkalium  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$  bildet sich beim Auflösen von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCO}_3$  oder frisch gefälltem  $\text{ZnS}$  in KCN (Fresenius, Haidlen, A. 43. 143). Reguläre Octaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

**Zinknatriumcyanid**, Cyanzinknatrium  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Na}(\text{CN}) + 2,5\text{H}_2\text{O}$  wird beim Auflösen von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCO}_3$  oder frisch gefälltem  $\text{ZnS}$  in NaCN erhalten (Rammelsberg, Berz. J. 18. 163; Beilstein 1112).

In Borax und Phosphorsalz ist  $\text{ZnO}$  unter Bildung eines milchweissen Glases lösl. (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 47).

**Zinkbaryumcyanid**, Cyanzinkbaryum  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Behandeln von  $\text{ZnSO}_4$  mit  $\text{BaCO}_3$  und HCN (Weselsky, B. 2. 589; Beilstein 1112). Grosse Kryst., die aus der Luft  $\text{CO}_2$  anziehen (Beilstein 1112).

**Zinkferrocyanid**, Ferrocyanzink  $2\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Schindler, Wyrubow, A. ch. [5] 8. 485).

**Zinkferrocyanidammoniak**, Ferrocyanzinkammoniak  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man fügt eine Lsg. von Kaliumferrocyanid zu einer mit  $\text{NH}_3$  bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages versetzten Zn-Lsg. (Bunsen, P. A. 34. 136). Weisser, krystallin. Niederschlag (Bunsen).

**Zinkferricyanid**, Ferricyanzink  $\text{Zn}_3(\text{FeCN}_6)_2$  wird durch Zusatz von Kaliumferricyanidlg. zu einer Zn-Lsg. erhalten (Gmelin, Wittstein, Graham-Otto 5. Aufl. 2., 3. 799). Brauner Niederschlag.

**Zinksulfocyanid**, Sulfocyanzink, Rhodanzink  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  entsteht durch Auflösen von Zinkcarbonat in Rhodanwasserstoffsäure und Abdampfen der Lsg. (Meitzendorff, P. A. 56. 63; Fleischer, A. 179. 233). In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Meitzendorff und Fleischer).

**Zinksulfocyanidammoniak**, Rhodanzinkammoniak entsteht beim Lösen von Rhodanzink in  $\text{NH}_3$  (Meitzendorf, P. A. 56. 63; Fleischer, A. 179. 233). Glänzende, rhombische Prismen (Meitzendorf, Fleischer).

**Zinknitroprussid**, Nitroprussianzink (Playfair, J. pr. 50. 36).



### Zink und Silicium.

**Zinksilikat**  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  kommt in der Natur als Widemit und Troostit vor und bildet sich bei Einwirkung von Fluorsilicium auf  $\text{ZnO}$  oder von  $\text{ZnF}_2$  auf  $\text{SiO}_2$  bei Weissglut (Deville, C. r. 52. 1304; J. 1861. 4). Beim Behandeln von Zn-Salzen mit  $\text{SiO}_2$  (Gorgeu, Bl. [2] 47. 146; J. 1887. 530). Durch Einwirkung von Chlorsilicium auf  $\text{ZnO}$  bei Rothglut (Daubrée, C. r. 39. 153; J. 1854. 9). Aus  $\text{ZnSO}_4$  fällt  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  einen weissen amorphen Niederschlag, der durch starkes Erhitzen mit Borsäure krystallinisch wird (Traube, B. 26, IV. 2735; Ebelmen A. 33. 34). Der Widemit enthält ausser  $\text{ZnO}$  und  $\text{SiO}_2$  öfters geringe Mengen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ , kryst. monotrimetrisch mit rhomboëdrischem Typus; vielfach auch nur derb, kleinkörnig oder nierenförmig. SG. 4 bis 4,2; Härte 4,5 bis 5,5 (Muspratt, Techn. Chem. 7. 1157 bis 1158). Künstlich dargestelltes  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  bildet hexagonale Prismen (Rammelsberg, B. 1. 218; Rosengarten, J. 1847/48. 1173; Vanuxen und Keating, J. Akad. Philadelphia 4. 8; Levy, A. Min. [4] 4. 513; Monheim, Verhandl. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande 1848. 162; J. 1847/48).

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  findet sich in der Natur als Kieselzinkerz, Zinkglas, Kieselgalmei oder Calamin. Rhombische, durchscheinende, weisse, durch Erwärmen polarelektrisch werdende Kryst. von Perlmutterglanz, die durch Säuren leicht zersetzt werden und in  $\text{KOH}$  lösl. sind. Vor dem Löthrohr unschmelzbar (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1156; Schrauff, A. W. 38. 789; Mohnheim l. c.; J. 1847/48. 1187).

### Zink und Zinn.

**Zinkstannat**  $\text{ZnO}_2 \cdot \text{SnO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt die Lsg. eines Zn-Salzes mit Kaliumstannat (Moberg, Helsingfors Diss. chem. de stannatibus). Weisser, nach dem Trocknen rothgelber Niederschlag (Moberg l. c.).

### Zink und Kalium.

**Zinkoxydkali.**  $\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O}$  (?). Man löst Zn in  $\text{KOH}$  (Bischof, Kastn. 1. 139; Runge, P. A. 16. 129) und bedeckt die konz. Lsg. mit einer Schicht von Alk. (Laur, A. 9. 183). Kleine glänzende Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Bischof, Laur l. c.).

$2\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O}$  bildet sich durch Kochen von einer Lsg. von  $\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O}$  (Laur l. c.; M. Frémy, C. r. 15. 1106).

### Zink und Natrium.

**Zinkoxydnatron**  $(\text{ZnO} \cdot \text{NaOH})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{ZnO}$  wird in einer starken wässerigen Lsg. von  $\text{NaOH}$  unter Erwärmen gelöst. Nach dem Er-

kalten schüttelt man die Lsg. mit dem zwei- bis dreifachen Vol. Alk. und lässt 24 Stunden stehen. Man hebt die alkoholische Schicht ab und lässt im verschlossenen Gefäss stehen (Comey und Loring Jackson, Am. 11. 145; B. 1889 c. 479). Weisse Nadeln, die bei  $300^\circ$  noch nicht schmelzen und von  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt werden (Comey und Jackson l. c.).

$\text{Zn}_3\text{O}_6 \cdot \text{Na}_4\text{H}_2 + 17\text{H}_2\text{O}$  (?). Wird wie eben beschrieben erhalten, nur wird die wässrige Lsg. wiederholt mit Alk. extrahiert (Comey und Jackson l. c.). Krystallin. Masse, die unter  $100^\circ$  schmilzt und durch  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt wird (Comey und Jackson l. c.; Lasonne, Cr. J. 3. 165; 5. 59).

### Zink und Ammonium.

**Zinkammonium** entsteht beim Behandeln von Zinkoxydammoniak mit Natriumammonium in einem W-förmigen, zugeschmolzenen Glasrohr und Erwärmen im Chlorcalciumbad (Weyl, P. A. 123. 353; J. 1864. 165). Tiefblaue, stark metallglänzende Flüss. (Weyl l. c.; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 35).

**Zinkoxydammoniak**  $3\text{ZnO} \cdot 4\text{NH}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Lösen von Zn in wässrigem  $\text{NH}_3$  (Runge, P. A. 16. 129). Zn löst sich schneller in  $\text{NH}_3$ , wenn es mit Fe in Berührung ist (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 35). Man löst ZnO in wässrigem  $\text{NH}_3$  (Gmelin-Kraut l. c.; Firnhaber, Schw. 42. 246; Schindler, Mag. Pharm. 31. 167; 36. 43). Nur in Lsg. bekannt, aus der Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser ZnO in Verbindung mit dem Fällungsmittel ausscheiden (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3; vergl. Wittstein, Rep. 57. 60).

### Zink und Calcium.

**Zinkcalciumhydroxyd**  $\text{Zn}_2\text{CaH}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man giesst eine ammoniakalische Lsg. von ZnO in viel Kalkwasser, löst den Niederschlag wieder in  $\text{NH}_3$  und verdunstet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; rautenförmige, blättrige Kryst. (Bertrand, C. r. 115. 939).

### Zink und Strontium.

**Zinkstrontiumhydroxyd**  $\text{Zn}_2\text{SrH}_2\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . 150 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  werden in 1,5 l warmem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit einer Lsg. von 150 g  $\text{ZnSO}_4$  in 500 ccm 10 % Ammoniak versetzt. Die nach 24 Stunden abfiltr. Lsg. verdunstet man neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; flache, rautenförmige Nadeln (Bertrand l. c.).

### Zink und Baryum.

**Zinkbaryumhydroxyd**  $\text{Zn}_2\text{BaH}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird ähnlich wie die Sr-Verbindung erhalten; flache nadelförmige Kryst.



## Legirungen.

**Zink und Kalium.** Die Vereinigung beider Metalle erfolgt erst bei hoher T. (Gay-Lussac und Thénard). Spröde, körnige Masse, die bei Rothglut schmilzt, sich an der Luft oxydirt und  $H_2O$  rasch, besonders bei Gegenwart von Säuren zerlegt (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 44).

**Zink und Natrium.** Beim Erhitzen von 4 Thln. Zn bis zur beginnenden Dest. und Eintragen von 1 Thl. Na (Rieth und Beilstein, A. 123. 245; 126. 248; J. 1882. 397; 1863. 477) entsteht eine feinblättrige, spröde, blaugraue Legirung (Gay-Lussac und Thénard); hält sich in verschlossenen Gefässen unverändert. Eine Legirung mit 96% Zn kryst. in gut ausgebildeten Würfeln (Rieth und Beilstein).

**Zink und Calcium.** Ein Gemenge von 3 Thln.  $CaCl_2$ , 4 Thln. granulirtem Zn und 1 Thl. Na wird anfangs mässig erh., dann, wenn Zn-Flammen aus dem Gemisch hervorschlagen, eine Viertelstunde möglichst stark (Caron, C. r. 50. 547; J. 1860. 119; Norton und Twitschell, Am. 10. 70 bis 72; B. 1888. Ref. 220) erh. Brüchiger Regulus von glänzendem Bruch, bei 10 bis 15% Ca auf der Oberfläche quadratische Prismen zeigend; hinterlässt bei starkem Erhitzen Ca. Wird von  $H_2O$  nicht angegriffen, in  $H_2SO_4$  (?) und Oxalsäure wenig, in  $HNO_3$  und HCl lösl. (Caron). Eine Legirung mit 95,10 Zn und 4,90 Ca bildet tetragonale Octaëder vom SG. 6,3726 (v. Rath, P. A. 136. 434; 1869. 272). Norton und Twitschell (l. c.) erhielten nach dem Caron'schen Verfahren niemals Legirungen mit mehr als 36% Ca. Das Metallgemisch war glänzend weiss und bei gewöhnlicher T. an der Luft und in  $H_2O$  unveränderlich. Eine Legirung mit 2,28% Ca zeigte den S. des Zn, eine solche mit 5,44% Ca schmolz erst bei  $640^\circ$ .

**Zink und Magnesium.** Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im H-Strom (Parkinson, Soc. [2] 5. 117; J. 1867. 196).

**Zink und Zinn.** Durch Zusammenschmelzen beider Metalle hat man folgende Legirungen dargestellt:

$ZnSn$ ; S.  $204^\circ$  (Rudberg),  $195,3^\circ$  (Thomsen); SG. 6,427 bis 7,262 (Thomsen, Crookewitt, Calvert und Johnson).

$ZnSn_2$ ; S.  $204^\circ$  (Rudberg),  $196,5^\circ$  (Thomsen); SG. 7,231 (Thomsen).

$ZnSn_3$ ; S.  $204^\circ$  (Rudberg).

$ZnSn_6$ ; S.  $204^\circ$  (Rudberg).

$ZnSn_4$ ; S.  $204^\circ$  (Rudberg).

$ZnSn_{12}$ ; S.  $204^\circ$  (Rudberg, P. A. 18. 240).

$Zn_3Sn$ ; SG. 7,188.

$Zn_3Sn$ ; SG. 7,180.

$Zn_4Sn$ ; SG. 7,155.

$Zn_5Sn$ ; SG. 7,140.

$\text{Zn}_{10}\text{Sn}$ ; SG. 7,135 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] 18. 354; J. 1859. 129).

Die Legierungen sind härter als Zn und Sn und nicht so dehnbar als Sn (Rudberg l. c.). Eine Legierung von 100 Thln. Sn und 11 Thln. Zn liefert das unechte Blattsilber (Guettier, Monit. industr. 1848. 1255 bis 1268; D. 114. 128). Durch Zusatz von Pb entstehen dem Pewter- und Britanniametall ähnliche Legierungen (Slater, D. 149. 416; Muspratt, Techn. Chem. [3] 7. 1461; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 159).

Stavenshagen.



## Cadmium.

Cd; AG. 111,70; W. 2.

Geschichtliches. Cd wurde 1818 von Hermann in verschiedenen Sorten Zn, ZnO und Galmei entdeckt; er wies nach, dass der durch  $H_2S$  in den Lsgn. dieser Zn-Sorten entstandene gelbe Niederschlag nicht mit Schwefelarsen identisch ist. Durch diese Beobachtungen angeregt, gelang es Stromeyer, das neue Metall zu isoliren, er studirte dessen Verbindungen genauer und gab ihm den Namen Cadmium (von *Cadmia fossilis* = Galmei; Hermann, Gilb. 59. 95, 113; 66. 276; Stromeyer, Schw. 22. 362; Gilb. 60. 193).

Vorkommen. In den Zinkerzen, besonders in den Blenden von Przibram, Nuissière und Wiesloch; die von Przibram enthält 2 bis 3% (Stromeyer l. c.), die von Nuissière 1,136% (Damour, J. pr. 13. 354) und die von Wiesloch 1,58% Cd (Blum, J. Min. 1858. 289). Als Sulfid findet es sich als Greenockit in Schottland, Böhmen und Pennsylvanien.

Darstellung. Da Cd viel flüchtiger ist als Zn, so geht bei der Dest. des letzteren zuerst fast die ganze Menge des Cd über; ebenso enthält das beim Beginn der Arbeit durch Verbrennen des Zn-Dampfes entstehende bräunliche ZnO bis 11% CdO; aus diesem Produkt kann Cd auf verschiedene Weise abgeschieden werden. Man vermischt mit Kohle, erh. in einer Muffel auf Rothglut und fängt die Dämpfe in einer Vorlage auf; das flüchtigere Cd sammelt sich in dem vorderen, kälteren Theil der Vorlage als metallischer Staub an. Durch wiederholte Dest. bei möglichst niedriger T. wird das Metall rein erhalten, was an der Dehnbarkeit unter dem Hammer zu erkennen ist (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 2. 2; Graham-Otto, 5. Aufl. 2. 3. 822; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 3. 62; Stadler, J. 1864. 749).

Man löst Cd-haltiges Zn in verd. HCl, wobei das Metall im Ueberschuss erhalten werden muss. Dabei geht nur Zn in Lsg., das etwa gelöste Cd wird von dem überschüssigen Zn stets wieder gefällt. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so fügt man etwas konz. HCl zu und gibt die Lsg. von Neuem auf Cd-haltiges Zn. Die schliesslich erhaltene, aus Pb und Cd bestehende Masse wird getrocknet und der Dest. mit Kohle unterworfen (Jäkel und Gelbsattel, Muspratt,

Techn. Chem. 3. Aufl. 2. 4 bis 5; Graham-Otto 5. Aufl. 2. 3. 823; Herapath, Hollunder, Kastn. 12. 145).

Im Laboratorium löst man Handelscadmium in  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und scheidet das reine Cd durch Zn ab. Oder man fällt die schwefelsaure Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in konz.  $\text{HCl}$ , dampft die Lsg. ein und fällt mit überschüssigem Ammoniumkarbonat. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und mit Holzkohle der Dest. unterworfen (Stromeyer, Schw. 22. 362; John, Hdwtb. d. Chem. 3. 299; Berl. Jahrb. 1819. 245; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 2. 5; Graham-Otto 5. Aufl. 2. 3. 823). Käufliches Zn-haltiges Cd wird mit so viel  $\text{HNO}_3$  behandelt, dass etwas Metall ungelöst bleibt; man filtr. die verd. Lsg., fügt  $\text{NH}_3$  im Ueberschuss zu, filtr. und setzt so lange  $\text{KOH}$  zu, als noch Trübung erfolgt. Der Niederschlag von  $\text{CdO}$  wird gut ausgewaschen, getrocknet, längere Zeit auf  $300^\circ$  erh. und schliesslich reduziert (Muspratt l. c.). Durch Reduktion von  $\text{CdO}$  mit Mg (Winkler, B. 1890. 128).

Eigenschaften. Cd ist ein weisses, zähes und ziemlich weiches Metall von dichtem Gefüge und hakigem Bruch, das beim Biegen den Zinnschrei zeigt; SG. flüss. 7,989, erstarrt  $8,67$  (Children);  $8,604$  (Stromeyer);  $8,6355$  (Karsten);  $8,677$  (Herapath);  $8,75$  (John); gehämmert  $8,6944$  (Stromeyer);  $9,05$  (Children);  $8,667$  (Schröder); Spez. Wärme  $0,0567$  (Regnault);  $0,0548$  (Bunsen); D.  $3,94$ , S.  $315$  bis  $316^\circ$  (Wood),  $320^\circ$  (Rudberg),  $328^\circ$  (Person),  $310$  bis  $320^\circ$  (Nies und Winkelmann, P. A. [2] 13); Sied.  $720^\circ$  (Becquerel),  $770^\circ$  (Carnelley), nach Deville und Troost  $860^\circ$ . Latente Schmelzwärme für 1 kg Substanz  $13,66$  (Person; Stromeyer, Schw. 22. 362; Children, Phil. Mag. 259. 63; Schw. 24. 441; Karsten, Archiv f. Bergbau u. Hüttenw. 1. 209; Wood, Ch. N. 6. 135; J. 1862. 169; Deville und Troost, A. ch. [3] 58. 357; J. 1859. 25; Carnelley und Williams, Ch. N. 37. 212; J. 33. 281; D. 230. 449). Linearer Ausdehnungskoeffizient  $0,00003069$  (Fizeau, C. r. 68. 1125; vergl. Matthiessen, P. A. 30. 150). Durch Dest. im H-Strome wird es in regelmässigen, silberweissen Krystallindividuen von zum Theil nennenswerther Grösse (6 bis 8 mm) erhalten (Kämmerer, B. 1874. 1724), beim Erstarren kryst. es leicht in Octaëdern. Im Vakuum verflüchtigt sich Cd schon bei  $160^\circ$  (Demarçay, C. r. 95. 183) und vermag, wenn es das leichter oxydirbare Element einer galvanischen Säule bildet, seine eigenen Salze zu reduzieren (Raoult, C. r. 76. 156; J. 1873. 125). An der Luft verändert es sich nur wenig, erh. verbrennt es unter Bildung eines braunen Rauches zu  $\text{CdO}$ . In verd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur schwer lösl., lösl. in  $\text{HNO}_3$ . Die chemische Energie des Cd ist schwächer als die des Zn, aus diesem Grunde wird auch Cd durch Zn aus seinen Salzen verdrängt. Das Spectrum des Cd zeigt drei Linien  $\text{Cd}_\alpha$ ,  $\text{Cd}_\beta$ ,  $\text{Cd}_\gamma$ . Im Induktionsfunken liefert die Lsg. von  $\text{CdCl}_2$  ein ausserordentlich charakteristisches Spectrum, mit dessen Hülfe die kleinsten Spuren von Cd zu erkennen sind (Vogel, Spectralanalyse 155; Thalén, Graham-Otto 2. 3. 825).

Cd bildet nur eine Reihe von Salzen; dieselben sind farblos, die in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. zeigen saure Reaktion, einen unangenehmen metallischen Geschmack und brechenenerregende Wirkung (S. Marré, N. Rep. 16.



303; J. 1867. 259). Vor dem Löthrohr werden die Verbindungen des Cd an dem braunrothen Beschlag, den sie für sich oder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gemengt geben, erkannt. In der Oxydationsflamme wird Cd von Borax und Phosphorsalz zu einem in der Hitze gelben, beim Erkalten milchweissen Glase gelöst. Aus der Lsg. eines Cd-Salzes in  $\text{H}_2\text{O}$  fällt Zn metallisches Cd in Dendriten,  $\text{H}_2\text{S}$  fällt gelbes CdS, in Alkalien und Schwefelalkalien unlösl.; frischgef lltes Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelnickel und Schwefelkobalt f llen ebenfalls CdS (Anthon, J. pr. 10. 353). KOH und NaOH f llen weisses Hydrat, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösl., lösl. dagegen in  $\text{NH}_3$ ; kohlen-saure Alkalien: weisses Karbonat, in  $\text{NH}_3$  wl sl.; Natriumphosphat: weisses Cadmiumphosphat; KCN: weisses Cyancadmium, lösl. im Ueberschuss des Fällungsmittels,  $\text{H}_2\text{S}$  erzeugt in dieser Lsg. einen gelben Niederschlag von CdS; Ferro- und Ferricyankalium: einen weissen Niederschlag (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 64). Ueber das elektrische Leitungsvermögen vergl. Wershoven (Z. phys. Ch. 5. 481).

Atomgewicht 111,998 (v. Hauer, A. W. 25. 118; J. 1857. 219); 112,24 (Dumas, A. ch. [3] 55. 129; J. 1859. 3); 112,052 (Lennsen, J. pr. 79. 281; J. 1860. 181); 111,48 (Stromeyer); 111,5 (Meyer und Seubert); 112,24 (Huntington, Ch. N. 44. 279); 111,8015 (Partridge, Am. [3] 40. 377 bis 384); 112,055 (Lorimer und Smith, Z. f. anorg. Ch. 1. 367); 112,071 (Morse und Jones, Am. 14. 261). Das SG. der Cd-Dämpfe ist von Deville bei  $1040^\circ$  3,9 (Luft = 1) oder 56 (H = 1) gefunden worden. Da nun das aus der spez. Wärme des Cd 0,0567 berechnete AG. nahe 112 ist, so ergibt sich, dass das gasförmige Mol. des Cd aus nur einem At. bestehen kann (Richter, Anorganische Chemie 1893. 363). Cd ist zweiwerthig.

### Cadmium und Sauerstoff.

**Cadmiumsuboxyd**  $\text{Cd}_2\text{O}$  (?). Man erh. Cadmiumoxalat in einer Retorte bis zum S. des Pb (Marchand, P. A. 38. 145). Entsteht auch beim Behandeln von  $\text{Cd}_4\text{Cl}_7$ ,  $\text{Cd}_4\text{Br}_7$ ,  $\text{Cd}_{12}\text{J}_{23}$  (s. d.) mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Erhitzen des gebildeten  $\text{CdOH}$  auf die T. der kochenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Morse und Jones, Am. 12. 488 bis 493). Grünes Pulver (Marchand l. c.; vergl. Vogel, J. Ph. [3] 28. 356; J. 1855. 390).

**Cadmiumsubhydroxyd**  $\text{CdOH}$  (?) bildet sich beim Behandeln von  $\text{Cd}_4\text{Cl}_7$ ,  $\text{Cd}_4\text{Br}_7$  und  $\text{Cd}_{12}\text{J}_{23}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  neben den normalen Halogensalzen und etwas  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (Morse und Jones, Am. 12. 488). Es ist durchsichtig, starkglänzend, sehr unbeständig (Morse und Jones).

**Cadmiumoxyd**  $\text{CdO}$ . MG. 127,66 mit 87,50 Cd und 12,50 O. Darstellung. Cd überzieht sich an der Luft mit einem matten Anflug (Stromeyer, Schw. 22. 362). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt Cd zu CdO (Stromeyer l. c.). Man leitet ein Gemenge von Cd- und Wasserdampf durch ein glühendes Rohr (Regnault, A. ch. 62. 351). Entsteht auch beim Glühen von Cadmiumkarbonat, -nitrat oder -hydroxyd (Stromeyer l. c.).

**Eigenschaften.** Braungelbes bis dunkelbraunes Pulver, das auch in der heftigsten Weissglut weder schmilzt noch sich zersetzt. Das durch Glühen des Cadmiumnitrates erhaltene Oxyd bildet ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes dunkelblauschwarzes Pulver (Schüler, A. 87. 34; Brügelmann, Fr. 29. 126). Durch mehrstündiges Erhitzen des amorphen Oxydes im O-Strom bei Weissglut erhält man dunkelrothe Kryst. (Sidot, C. r. 69. 201; vergl. auch Werther, J. pr. 55. 118; J. 1852. 390); strahlig gruppirte Krystallnadeln (Herapath, Berz. J. 3. 109). SG. 6,9502 (Karsten), 8,11 bis 8,18 (Clarke), 8,15 (Landolt-Börnstein, Tabellen 1894. 131). Trocken es Cl verwandelt bei Rothglut CdO in CdCl<sub>2</sub>, das überdest. (R. Weber, P. A. 112. 619; J. 1861. 147). An der Luft zieht CdO unter Weissfärbung CO<sub>2</sub> an (Gmelin-Kraut 3. 64). Geht in Berührung mit gelbem Schwefelammonium in CdS über (Prziwoznik, B. 1873. 1291; J. 1873. 274). Verhalten gegen Halogenalkalien (Z. f. phys. Ch. 8. 367).

**Cadmiumhydroxyd**, Cadmiumoxydhydrat Cd(OH)<sub>2</sub> wird durch Fällen eines Cd-Salzes mit KOH erhalten (Schaffner, A. 51. 168). Durch Behandeln von Cd mit Ammoniakwasser in Berührung mit Fe oder Cu (Nicklès, J. Ph. [3] 12. 406; J. 1847/48. 436). Weisses Pulver, das bei 300° sein H<sub>2</sub>O verliert und aus der Luft CO<sub>2</sub> anzieht (Stromeyer l. c.; H. Rose). SG. 4,79 (de Schulten, Landolt-Börnstein).

**Cadmiumperoxyd** CdO<sub>2</sub>.Cd(OH)<sub>2</sub> wurde durch Eindampfen von Cd(OH)<sub>2</sub> mit verd. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Gelbe, in NH<sub>3</sub> unlösl. Verbindung, die etwas über 180° vollständig zersetzt wird (Kouriloff, A. ch. [6] 23. 429).

## Cadmium und Chlor.

**Cadmiumchlorid**, Chlorcadmium CdCl<sub>2</sub>; MG. 182,44 mit 61,23 Cd und 38,77 Cl, wird beim Schmelzen von CdCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O erhalten (Stromeyer, Schw. 22. 362; Gilb. 60. 193). Durchsichtige, perlglänzende Masse, die durch Sublimation in glimmerartigen Blättchen übergeführt werden kann und an der Luft zu einem weissen Pulver zerfällt. SG. 3,625 (Bödeker, Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860), 3,938 (Clarke). S. 541° (Carnelley). Sied. 861 bis 954° (Carnelley und Williams, Soc. 37. 127). 1 Thl. CdCl<sub>2</sub> löst sich bei

	20°	40°	60°	80°	100°
in	0,71	0,72	0,72	0,70	0,67 Thln. H <sub>2</sub> O

(Kremers, P. A. 103. 57; 104. 133; J. 1858. 40; vergl. auch P. A. 111. 60; 105. 360; J. 1858. 41). SG. der Lsg. (Kremers l. c.) bei 19,5° und einem Gehalt an CdCl<sub>2</sub> auf 100 Thle. H<sub>2</sub>O von

13	Thln.	1,1068	55,8	Thln.	1,4060
26,9	"	1,2106	72,5	"	1,5060
41,1	"	1,3100	114,2	"	1,7266



$\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 218,36; mit 51,15 Cd, 32,40 Cl und 16,45  $\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Behandeln von Cd, CdO, CdS oder  $\text{CdCO}_3$  mit HCl und Eindampfen erhalten (Stromeyer l. c.; Graham-Otto 5. Aufl. 2. 3. 827). Durchsichtige, rechtwinklige, in der Wärme leicht verwitternde, sublimirbare Säulen; 140 Thle. sind in 100 Thln. kaltem und 150 Thle. in 100 Thln. warmem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; in Alk. lösl. Bildungswärme fest + 93,2; gelöst + 96,2 cal. (Thomsen).

$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCl} + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt eine konz. wässrige  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. mit konz. HCl und leitet gasförmigen HCl ein (Berthelot, C. r. 91. 1024). Grosse, glänzende Kryst., die sich an der Luft unter Abgabe von HCl zersetzen (Berthelot).

**Cadmiumkaliumchlorid**, Chlorcadmiumkalium  $2\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Man löst die beiden Salze im Verhältniss von 2 Mol. KCl und 1 Mol.  $\text{CdCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und überlässt die Lsg. der freiwilligen Verdunstung oder dampft ein bis zur beginnenden Krystallisation (v. Hauer, A. W. 54. 209; J. 1866. 224). Seidenglänzende, luftbeständige Nadeln, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen Theil ihres  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, bei  $100^\circ$  wasserfrei werden. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. Bei höherer T. schmelzen sie und verlieren Cl.

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$  scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge von  $2\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  aus (v. Hauer l. c.). Durchsichtige, hexagonale, rhomboëdrische, luftbeständige Kryst. (v. Hauer l. c.).

**Cadmiumnatriumchlorid**, Chlorcadmiumnatrium  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird aus dem Lösungsgemisch beider Salze (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355; v. Hauer, P. A. 133. 175) erhalten. Kleine, trübe, luftbeständige Krystallwarzen, die bei  $100^\circ$  2 Mol., bei 150 bis  $160^\circ$  das dritte Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren; 1 Thl. ist in 1,4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. und Methylalk. wlösl. (v. Hauer, Croft l. c.).

**Cadmiumammoniumchlorid**, Chlorcadmiumammonium  $2\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  wird durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von 1 Mol.  $\text{CdCl}_2$  und 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 356). Silberglänzende, feine Nadeln (v. Hauer, A. W. 13. 449).

$\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht aus der Mutterlauge von  $2\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  (Croft, v. Hauer), auch durch längeres Kochen von CdO mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Wells, Am. 9. 304). Durchsichtige, glänzende Rhomboëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (v. Hauer).

**Cadmiumchloridammoniak**, Chlorcadmiumammoniak  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  wird beim Lösen von  $\text{CdCl}_2$  in warmem  $\text{NH}_3$  und Erkaltenlassen erhalten (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355). Wird nach v. Hauer (l. c.) reiner dargestellt bei Anwendung von kaltem  $\text{NH}_3$ . Durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf eine 10%ige alkoholische Lsg. von  $\text{CdCl}_2$  (Kwasnik, A. P. 1891. 229, 569). In  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl. Krystallpulver (v. Hauer); schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, hygroskopische Masse (Kwasnik); verliert beim Erhitzen alles  $\text{NH}_3$  (v. Hauer), nach Kwasnik nur die Hälfte.

$2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  wird beim Auflösen von  $\text{CdCl}_2$  in 20%igem  $\text{NH}_3$  und Einleiten von  $\text{NH}_3$  unter Abkühlung erhalten (Croft, Berz. J. B. 23. 214; Schüler, J. 1853. 368).

$\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  bildet sich beim Behandeln von trockenem  $\text{CdCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  (100 Thle. absorbiren 53,56 Thle.  $\text{NH}_3$ ) (Croft l. c.). Man löst  $\text{CdCl}_2$  in überschüssigem  $\text{NH}_3$  und fällt mit HCl (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 368). Feines Krystallpulver, das nach Croft an der Luft

$\text{NH}_3$  verliert und in  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  übergeht, zu einer klaren Flüss. schmilzt und beim Erkalten zu einer blätterig-krystallin. Masse erstarrt; in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Schüler l. c.).

$(\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Man löst wasserfreies  $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  unter gelindem Erwärmen in  $\text{H}_2\text{O}$  und setzt die Lsg. der Kälte aus (Croft, Berz. J. B. 23. 214). Derbe, glänzende, octaëdrische Kryst., die schnell an der Luft verwittern (Croft).

$(\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht bei längerem Erwärmen der Lsg. von  $(\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Croft l. c.).

$(\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Eine konz.  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. giesst man in abgekühltes  $\text{NH}_3$  und dampft bei gelinder Wärme ein (Croft l. c.).

**Cadmiumcalciumchlorid**, Chlorcadmiumcalcium  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird beim Erkalten einer heiss konz. Lsg. von  $\text{CdCl}_2$  und überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Grosse, vielflächige, zerfliessliche Kryst., die allmählich neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern, bei  $100^\circ$  im Krystallwasser schmelzen; bei  $100^\circ$  17,95%, bei  $130^\circ$  12,31% und bei  $150^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben (v. Hauer).

$2\text{CdCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man dampft eine Lsg. von 4 Mol.  $\text{CdCl}_2$  und 3 Mol.  $\text{CaCl}_2$  ein, oder verdunstet die gleiche Lsg. im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (v. Hauer l. c.). Zerfliessliche, monokline Kryst., die bei  $100^\circ$  nur wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , bei Glühhitze alles  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben; in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeabsorption lösl. (v. Hauer l. c.; Graulich, Kryst.-opt. Untersuchungen).

**Cadmiumstrontiumchlorid**, Chlorcadmiumstrontium  $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{SrCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird beim Verdunsten einer Lsg. von 2 Mol.  $\text{CdCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{SrCl}_2$  erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Wasserhelle, glänzende, monokline Säulen, die neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern, bei  $100^\circ$  5,05%, bei  $125$  bis  $130^\circ$  2,68%, bei  $170^\circ$  6,43% und bei  $180^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind und bei stärkerem Erhitzen sich unter Schmelzen zersetzen (v. Hauer, Graulich, Krystallin.-opt. Untersuchungen).

**Cadmiumbaryumchlorid**, Chlorcadmiumbaryum  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim freiwilligen Verdunsten der aus gleichen Mol. beider Salze dargestellten Lsg. (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Monokline, luftbeständige Kryst., die bei  $100^\circ$  8,82%, bei  $160^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (v. Hauer; Rammelsberg, Krystallographie).

$2\text{CdCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von 3 Mol.  $\text{CdCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{BaCl}_2$  (v. Hauer l. c.). Luftbeständige reguläre Octaëder und Tetraëder, die in  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl. sind, bei  $100^\circ$  6,59%, bei  $145$  bis  $150^\circ$  5,54% und bei  $160^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, bei höherer T. schmelzen und schnell auf hohe T. erh. dekrepitiren (v. Hauer).

**Cadmiummagnesiumchlorid**, Chlorcadmiummagnesium  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird beim Erkalten einer konz. Lsg. von 2 Mol.  $\text{MgCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{CdCl}_2$  erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Zerfliessliche Tafeln, die bei  $100^\circ$  nur 1%  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben (v. Hauer).

$2\text{CdCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird durch Verdunsten einer konz. Lsg. von 2 Mol.  $\text{CdCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{MgCl}_2$  dargestellt (v. Hauer l. c.). Grosse, wasserhelle, hygroskopische, rhombische Säulen, die bei  $100^\circ$



16,01%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei stärkerem Erhitzen alles  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  verlieren; lösen sich unter Wärmeabsorption in  $\text{H}_2\text{O}$  (v. Hauer; Grailich, Krystallin.-opt. Untersuchungen; J. 1858. 183).

$\text{Cd}_4\text{Cl}_7$  (?) entsteht beim Erhitzen von oxychloridfreiem  $\text{CdCl}_2$  bis zum Schmelzen (Morse und Jones, Am. 12. 488). Granatrothe, beim Erkalten grauweiss werdende Masse (Morse und Jones).

**Cadmiumoxychlorid**  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ . Man erw.  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. mit Marmor 24 bis 48 Stunden auf  $200^\circ$  (de Schulten, C. r. 105. 1674 bis 1677). Hexagonale Kryst., die selbst bei  $280^\circ$  nur 0,1% an Gewicht verlieren. SG. 4,56 ( $15^\circ$ ). Habermann (B. 1884. Ref. 464) erhielt dieselbe Verbindung in amorphem Zustande.

**Chlorcadmiumschwefelcadmium**, Cadmiumchlorosulfür entsteht beim Fällen eines Cd-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von konz.  $\text{HCl}$  (Reinsch, J. Ph. 13. 72). Weisser, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegbarer Niederschlag.

**Cadmiumchlorat**  $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt eine Lsg. von Baryumchlorat mit  $\text{CdSO}_4$  und verdunstet das Filtr. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wächter, J. pr. 30. 321). Prismatische, sehr zerfliessliche Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., schmelzen bei  $80^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{O}$ , O und Cl (Wächter l. c.).

**Cadmiumperchlorat**  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ . Man löst  $\text{CdO}$  in wässriger Ueberschlorsäure und verdunstet (Serullas, A. ch. 46. 305). Durchsichtige, zerfliessliche Kryst., die in Alk. lösl. sind.

## Cadmium und Brom.

**Cadmiumbromid**, Bromcadmium  $\text{CdBr}_2$ ; MG. 271,22; entsteht beim Erhitzen von Cd in Br-Dampf bis zum Glühen (Berthémot, A. ch. 44. 387). Wird durch Sublimation in weissen, perglänzenden Blättchen erhalten, in  $\text{HCl}$ , Essigsäure, Alk. und Ae. ohne Zersetzung lösl. (Berthémot l. c.). SG. 4,712 bis 4,91 (Bödeker und Giesecke; Knight). Sied.  $806$  bis  $812^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 126). S.  $571^\circ$  (Carnelley). D. 9,25 (Meyer, B. 1879. 1292).

Bildungswärme (Thomsen):

Br gasförmig		Br flüssig	
Salz		Salz	
fest	gelöst	fest	gelöst
84,2	84,6	76,2	77,0

$\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man löst  $\text{CdBr}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  oder digerirt Cd mit Br und  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft die erhaltene Lsg. ein (Berthémot l. c.). Lange, weisse, verwitternde Nadeln, die bei  $100^\circ$  die Hälfte, bei  $200^\circ$  alles

$\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Rammelsberg, P. A. 55. 241; Croft, Phil. Mag. 21. 356; Kremers, P. A. 111. 60; J. 1860. 46).

**Cadmiumkaliumbromid**, Bromcadmiumkalium  $2\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$  wird der Cl-Verbindung entsprechend dargestellt (Croft, Phil. Mag. J. 21. 355; v. Hauer, A. W. 54. 209; J. 1866. 224). Seidenglänzende, luftbeständige Nadeln, die sich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen (v. Hauer, Croft).

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$  scheidet sich aus den Mutterlaugen von  $2\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$  aus (v. Hauer l. c.). Entspricht in seinen Eigenschaften der Cl-Verbindung.

**Cadmiumnatriumbromid**, Bromcadmiumnatrium  $2\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NaBr} + 5\text{H}_2\text{O}$  wird aus dem entsprechenden Lösungsgemisch beider Salze erhalten (Croft l. c.). Kleine, glänzende, sechseckige Platten (Croft l. c.).

**Cadmiumammoniumbromid**  $2(\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}) + \text{H}_2\text{O}$  (?). Darstellung vergl. Eder (Frémy, Encycl. chim. 3. 265).

**Cadmiumbromidammoniak**, Bromcadmiumammoniak  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  wird beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{CdBr}_2$  in  $\text{NH}_3$  erhalten (Rammelsberg, P. A. 55. 241). Beim langsamen Verdunsten regelmässige Octaëder (Rammelsberg).

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  wird dargestellt durch Behandeln von trockenem  $\text{CdBr}_2$  mit  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg l. c.). Weisses, voluminöses Pulver, das beim Erhitzen vollständig, beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise zersetzt wird (Rammelsberg).

**Cadmiumbaryumbromid**, Bromcadmiumbaryum  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{BaBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer aus gleichen Mol. beider Salze bestehenden Lsg. (v. Hauer, A. W. 20. 40; J. 1856. 393). Grosse, farblose, monokline Kryst. (v. Hauer).

$3\text{Cd}_4\text{Br}_7$  wird der Cl-Verbindung entsprechend dargestellt (Morse und Jones l. c.).

**Cadmiumoxybromid**  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Br}$ . Man erh. eine Lsg. von  $\text{CdBr}_2$  24 bis 48 Stunden mit Marmor auf  $200^\circ$  (de Schulten, C. r. 105. 1674 bis 1677). Blättchen vom SG. 4,87 bei  $15^\circ$  (de Schulten).

**Cadmiumbromat**  $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird beim Behandeln von  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. mit Baryumbromat und Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Rammelsberg, P. A. 55. 74). Durchsichtige, rhombische Säulen, die sich beim Erhitzen in O, Br, CdO und  $\text{CdBr}_2$  zersetzen; 1 Thl. ist in 0,8 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Rammelsberg).

**Cadmiumbromatammoniak**  $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . Man leitet in eine  $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2$ -Lsg. so lange  $\text{NH}_3$ , bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst, und verdunstet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 55. 74). Kryst., die sich beim Erwärmen leicht zersetzen (Rammelsberg l. c.).

## Cadmium und Jod.

**Cadmiumjodid**, Jodcadmium  $\text{CdJ}_2$ ; MG. 364,78; bildet sich beim Eindampfen einer Lsg. von 15 Thln.  $\text{CdSO}_4$  und 20 Thln. KJ, Aufnehmen mit Alk. und Krystallisiren (A. Vogel, N. Repert. 12. 393; J. 1864. 242).



Durch Digestion von Cd mit J und  $H_2O$  (Stromeyer l. c.). Wasserhelle, luftbeständige, grosse, sechsseitige, metallglänzende Tafeln, die leicht schmelzen. SG. 4,576 (Bödeker; Grailich, A. W. 27. 181); 5,986 bei  $12^\circ$ , 5,974 bei  $13,5^\circ$  (Clarke und Knebler; Landolt-Börnstein, Tabellen 1894. 131). S.  $404^\circ$  (Carnelley); Sied. 708 bis  $719^\circ$  (Carnelley und Carleton-Williams, Soc. 35. 563). 1 Thl.  $CdJ_2$  löst sich bei

20	40	60	80	100°
in 1,08	1,00	0,93	0,86	0,75° $H_2O$

(Kremers, P. A. 103. 57; 104. 133; 111. 60; J. 1858. 40; 1760. 46; Stromeyer l. c.). SG. der Lsgn. bei  $19,5^\circ$  und einem Gehalt an  $CdJ_2$  auf 100 Thle.  $H_2O$  von

21,4	43,7	88,5 Thln.
1,1681	1,3286	1,6139.

**Cadmiumkaliumjodid**, Jodecadmiumkalium  $CdJ_2 \cdot 2KJ + 2H_2O$  wird durch Auflösen der Salze zu gleichen Mol. in  $H_2O$  und Verdunsten über  $H_2SO_4$  erhalten (Croft l. c.). Verzernte Octaëder (Croft l. c.). In  $H_2O$  sehr lösl.

**Cadmiumnatriumjodid**, Jodecadmiumnatrium  $CdJ_2 \cdot 2NaJ + 6H_2O$ . Man verdunstet eine Lsg. von 2 Mol.  $NaJ$  und 1 Mol.  $CdJ_2$  über  $H_2SO_4$  (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355). Lange, zerfliessliche Prismen (Croft).

**Cadmiumammoniumjodid**, Jodecadmiumammonium  $CdJ_2 \cdot 2NH_4J + 2H_2O$  (Croft l. c.; Graham-Otto 2. 830).

**Jodecadmiumammoniak**, Cadmiumjodidammoniak  $CdJ_2 \cdot 2NH_3$ . Man löst  $CdJ_2$  in erw.  $NH_3$  und lässt erkalten (Rammelsberg, P. A. 48. 153). Kleine Kryst., die beim Lösen in  $H_2O$ , sowie beim Erhitzen zersetzt werden (Rammelsberg l. c.).

$CdJ_2 \cdot 6NH_3$  entsteht beim Behandeln von trockenem  $CdJ_2$  mit  $NH_3$  unter gelindem Erwärmen (Rammelsberg l. c.). Weisses Pulver (Rammelsberg).

**Cadmiumstrontiumjodid**, Jodecadmiumstrontium  $CdJ_2 \cdot SrJ_2 + 8H_2O$  bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von gleichen Mol. beider Salze (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355; J. 1856. 394). Grosse Kryst., die in trockener Luft verwittern, aus der Luft  $CO_2$  anziehen und beim Erhitzen J abgeben.

**Cadmiumbaryumjodid**, Jodecadmiumbaryum  $CdJ_2 \cdot BaJ_2 + 5H_2O$ . Man verdunstet eine Lsg. von gleichen Mol. beider Salze (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355; J. 1856. 394). Zerfliessliche Kryst. (Croft).

$Cd_{12}J_{23}$  ( $= CdJ + 11CdJ_2$ ) (?) wird der Cl-Verbindung entsprechend dargestellt (Morse und Jones l. c.).

**Cadmiumjodat**  $Cd(JO_3)_2$ . Man fällt eine Lsg. Natriumjodat mit Cadmiumacetatlg. und trocknet den erhaltenen Niederschlag (Rammelsberg, P. A. 44. 566). Krystallpulver, das beim Erhitzen O, J,  $CdO$  und  $CdJ_2$  liefert und in  $H_2O$  wenig, in  $HNO_3$  und  $NH_3$  lösl. ist (Rammelsberg).

**Cadmiumjodatammoniak**  $Cd(JO_3)_2 \cdot xNH_3$  (?). Man löst  $Cd(JO_3)_2$  in  $NH_3$  und überlässt der freiwilligen Verdunstung (Rammelsberg l. c.).

**Cadmiumperjodat**, Cadmiummesohyperjodat, Tricadmiumperjodat  $\text{Cd}(\text{JO}_4)_2 \cdot 2\text{CdO} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{NaJO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 134. 516; J. 1868. 167). Schweres, weisses Pulver.

**Monocadmiumperjodat**, Cadmiummetahyperjodat  $\text{Cd}(\text{JO}_4)_2$  wird durch Behandeln von Cadmiumkarbonat mit heisser, wässriger Ueberjodsäure dargestellt (Rammelsberg l. c.). Schweres, weisses Pulver.

**Tetracadmiumperjodat**, Cadmiumdihyperjodat  $\text{Cd}(\text{JO}_4)_2 \cdot 3\text{CdO} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Behandeln von Cadmiumkarbonat mit Ueberjodsäure bei Gegenwart von wenig freier Säure erhalten (Rammelsberg l. c.). Schweres, weisses Pulver.

**Dicadmiumperjodat**, Cadmiumdimesohyperjodat  $\text{Cd}(\text{JO}_4)_2 \cdot \text{CdO} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Man verdunstet die bei der Darstellung des meta- und des dihyperjodsauren Salzes erhaltenen Mutterlaugen (Rammelsberg l. c.). Kleine, starkglänzende Kryst., die in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. sind und beim Kochen damit in ein gelbliches Pulver übergehen (Rammelsberg).

## Cadmium und Fluor.

**Cadmiumfluorid**, Fluorcadmium  $\text{CdF}_2$ ; MG. 149,82; entsteht durch Auflösen von Cadmiumkarbonat in  $\text{HFl}$  und Eindampfen (Berzelius, P. A. 1. 26), durch Einwirkung von  $\text{HFl}$  auf  $\text{Cd}$  oder  $\text{CdO}$  bei Rothglut, oder auf  $\text{CdCl}_2$  bei 800 bis 900° (Poulenie, C. r. 116. 581). Krystallinische Rinden, schwer in  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in  $\text{HFl}$  lösl. (Berzelius). S. 520° (Carnelley). SG. 5,994 (Landolt-Börnstein l. c.); 6,64 (Poulenie).

**Cadmiumammoniumfluorid**  $\text{CdF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  bildet sich beim Behandeln von  $\text{CdF}_2$  mit warmer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{F}$  (v. Helmholt, Z. f. anorg. Ch. 3. 115).

## Cadmium und Schwefel.

**Cadmiumsulfid**, Schwefelcadmium  $\text{CdS}$ ; MG. 143,68, mit 77,74  $\text{Cd}$  und 22,26  $\text{S}$ , findet sich in der Natur kryst. als Greenockit. Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von  $\text{Cd}$  und  $\text{S}$  nur schwierig darstellbar, leichter im kryst. Zustande, wenn statt des Metalls  $\text{CdO}$  angewendet wird (Sidot, C. r. 62. 999; J. 1866. 4). Man leitet trockenen  $\text{H}_2\text{S}$  über stark erh.  $\text{CdCl}_2$  (Durocher, C. r. 32. 823; J. 1853. 17). Durch Fälln einer  $\text{Cd}$ -Lsg. durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder Schwefelalkali (Stromeyer, Schw. 22. 362; Gilb. 60. 193). Durch Zusammenschmelzen von  $\text{CdSO}_4$  mit  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaS}$  zu gleichen Theilen (Deville und Troost, C. r. 52. 1304; J. 1861. 5). Durch Erhitzen von  $\text{Cd}$  mit wässriger  $\text{SO}_2$  im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° (Geitner, A. 129. 350; J. 1864. 142; vergl. Uhl, B. 1890. 2153). In kryst. Zustande wird es ausserdem erhalten durch Schmelzen des mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhaltenen Niederschlages bei anfangender Weissglut oder durch Zusammenschmelzen des gut getrockneten  $\text{CdS}$  mit 5 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5 Thln.



S und Auswaschen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367). Kolloidales  $\text{CdS}$  entsteht beim Fällern einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Auswaschen des Niederschlages, Suspendiren in  $\text{H}_2\text{O}$  und weiteres Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ ; man erhält schliesslich eine goldgelbe, fluoreszirende Lsg. (Prost, Belg. Acad. Bl. [3] 14. 312).

Je nach der Darstellung ein pomeranzengelbes, beim Erhitzen bis zum Glühen braun, dann karminroth werdendes Pulver oder hexagonale Kryst. (glimmerartige Blättchen). Die künstlich dargestellten Kryst. weichen durch ihre holoëdrischen und hemiëdrischen Formen von dem hemimorphen Greenockit ab; die Kryst. des letzteren sind halbdurchsichtig und glänzend. Härte 3,5; SG. 4,8 bis 4,908 (Breithaupt). SG. des künstlich dargestellten  $\text{CdS}$  4,5 bis 4,605 (Schüler, Karsten, Clarke); 3,906 ( $17^\circ$ , citronengelb); 4,513 ( $19^\circ$ , hochroth) (Klobukow). Bildungswärme 33950 cal. (Thomsen, J. pr. 2. 19, 1 bis 21). In verd.  $\text{HCl}$  wenig, lösl. in konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und in kochender, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Stromeyer l. c.; Meisser, A. W.; v. Hofmann, A. 115. 286; J. 1860. 659). Liefert bei Weissglut Oxyd (Regnault); verblasst in feuchter Luft, nicht in trockener, durch Einwirkung des Lichtes (Richardson, Ch. N. 54. 262). In Schwefelammonium nicht, in  $\text{NH}_3$  nur wösl. (Wackenroder, Rep. Pharm. 46. 226; Ditte, C. r. 85. 402; Fresenius, Fr. 20. 236). Wird in der Malerei verwendet.

**Cadmumpentasulfid**  $\text{CdS}_5$ . Man fällt eine neutrale Cd-Lsg. mit Kalumpentasulfid (Schiff, A. 115. 74; J. 1860. 84). Hellgelbe, nach dem Trocknen pomeranzgelbe Masse (Schiff).

**Cadmiumsulfid**  $\text{CdSO}_3$  bildet sich beim Lösen von Cd in wässriger  $\text{SO}_2$  neben viel  $\text{CdS}$  (Fordos und Gélis, C. r. 16. 1070). Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes Cadmiumkarbonat und Abdampfen (Rammelsberg, P. A. 67. 256). Krystallinische, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwer-, in Säuren lösl. Masse, die beim Erhitzen in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdS}$  und  $\text{CdSO}_4$  zerfällt (Rammelsberg l. c.).

$\text{CdSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man löst  $\text{CdCO}_3$  in wässriger  $\text{SO}_2$  und fällt mit absolutem Alk. (Muspratt, Phil. Mag. [3] 30. 414; A. 64. 222). Kleine silberglänzende Kryst. (Muspratt; vergl. Denigés, Bl. [3] 7. 569).

**Cadmiumammoniumsulfid**  $\text{CdSO}_3(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_3$ . Man leitet  $\text{SO}_2$  in eine Lsg. von  $\text{CdCl}_2$  in  $\text{NH}_3$  (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367). Weisses, krystallin., in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. Niederschlag, der in wässriger  $\text{SO}_2$  etwas lösl. ist und beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  einen Rückstand aus  $\text{CdO}$  und  $\text{CdSO}_4$  hinterlässt (Schüler).

**Cadmiumsulfidammoniak**  $\text{CdSO}_3 \cdot \text{NH}_3$  wird beim Erkalten einer Lsg. von  $\text{CdSO}_3$  in heissem  $\text{NH}_3$  erhalten (Rammelsberg, P. A. 67. 256). Kleine, glänzende Prismen oder Krystallpulver;  $\text{H}_2\text{O}$  bewirkt Zersetzung (Rammelsberg).

**Cadmiumdithionat**  $\text{CdS}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Behandeln von Cadmiumkarbonat mit wässriger Dithionsäure erhalten (Heeren, P. A. 7. 183). Krystallin., an der Luft zerfliessende, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Masse (Heeren l. c.).

**Cadmiumdithionatammoniak**  $\text{CdS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von Cadmiumdithionat in erw.  $\text{NH}_3$ .

(Rammelsberg, P. A. 58. 298). Sehr leicht zersetzliches Krystallpulver (Rammelsberg).

**Cadmiumtetrathionat**  $\text{CdS}_4\text{O}_6$  (?). Man behandelt eine Lsg. von tetrathionsaurem Blei mit  $\text{CdSO}_4$  (Kessler, P. A. 74. 249; J. 1847/48. 376). Sehr zerfliessliche Kryst. (Kessler).

**Cadmiumsulfat**  $\text{CdSO}_4$ ; MG. 207,52; wird durch Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung auf dunkle Rothglut erhalten; weisses hygroskopisches Pulver (Frémy, Encycl. 3. 285). SG. 4,72 (15°) (Landolt-Börnstein, Tabellen 1894. 131).

$\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Man dampft eine Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  mit überschüssiger Säure ein, oder fügt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer siedend ges. Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  (v. Hauer l. c.; Kühn, A. P. [2] 50. 286; J. 1847/48. 436). Krystallin. Krusten, die bei 100° alles  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (v. Hauer l. c.).

$3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 894,40; erhält man durch anhaltendes Kochen von fein vertheiltem Cd mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , leichter und schneller durch Auflösen von Cadmiumkarbonat in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und freiwilliges Verdunsten der Lsg. (Stromeyer, Schw. 22. 362; v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; 25. 135; J. 1855. 390; Meissner, Gilb. 59. 99). Grosse, durchsichtige, monokline Kryst. von tafelförmigem Habitus (Rammelsberg, Krystallogr. Chem. Berlin 1855. 103; Die neuesten Forschungen in d. kryst. Chem. 1857. 49). Die Kryst. verwittern an der Luft, verlieren bei 100° 11,81%  $\text{H}_2\text{O}$  und bei schwachem Glühen alles  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  löst bei 23° 0,59 Thle. wasserfreies  $\text{CdSO}_4$ , diese Lsg. kocht bei 102°. SG. des Salzes 3,05 (Giesecke); 2,939 (Buignet); 3,05 (Bödeker). H reducirt es bei Rothglut zu CdS (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367).

$2\text{CdSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  wird aus heissen  $\text{CdSO}_4$ -Lsgn. als ein scheinbar in regulären, sechsseitigen Pyramiden kryst. Salz erhalten (Rose, P. A. 85. 305).

**Cadmiumkaliumsulfat**  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gleiche Mol. beider Salze werden in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Lsg. eingedampft (v. Hauer, P. A. 133. 176). Grosse, trikline Kryst. (v. Hauer), die an der Luft verwittern (Krenner, P. A. 133. 177).

$2\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird beim Auflösen der beiden Salze in  $\text{H}_2\text{O}$  und freiwilligem Verdunsten erhalten (v. Hauer, P. A. 133. 176; J. 1868. 246). Gut ausgebildete, durchsichtige, glänzende, luftbeständige, monokline Kryst. (v. Hauer l. c.; Krenner, P. A. 133. 178).

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Wyrouboff, Ch. Z. [1891] 100. 1836).

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man sättigt eine Lsg. von Kaliumbisulfat mit  $\text{CdCO}_3$ , fügt etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und überlässt der freiwilligen Verdunstung (v. Hauer, P. A. 133. 176). Sehr leicht verwitternde Kryst. (v. Hauer l. c.; Schiff, A. 115. 74; J. 1860. 84).

**Cadmiumnatriumsulfat**  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus einer sehr konz. Lsg. beider Salze in  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (v. Hauer, P. A. 133. 176). Kleine Krystallwarzen (v. Hauer).

**Cadmiumammoniumsulfat**  $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird beim freiwilligen Verdunsten einer Lsg. beider Salze im entsprechenden Verhältniss erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390; Schiff, A. 104. 325; J. 1857. 219). Kleine, monokline, luftbeständige Kryst., die sich schwer trocknen lassen, neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern, bei 100° alles Krystallwasser verlieren, und auf höhere T. erh. zunächst schmelzen,



dann  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verlieren und schliesslich, unter Verlust von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ein basisches Sulfat hinterlassen. SG. 2,073 (v. Hauer, Schiff l. c.; Rammelsberg, A. W. 15. 23; J. 1855. 391).

$\text{CdSO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entsteht beim Lösen von  $\text{CdO}$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Wells, Am. 9. 304).

**Cadmiumsulfatammoniak**  $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  wird beim Behandeln von trockenem  $\text{CdSO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  erhalten; 100 Thle.  $\text{CdSO}_4$  nehmen 48,69 Thle.  $\text{NH}_3$  auf (H. Rose, P. A. 20. 152). Weisses Pulver, das sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{CdO}$  löst und beim Glühen unter Sublimation von geringen Mengen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $\text{NH}_3$  entwickelt (H. Rose l. c.).

$\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man leitet  $\text{NH}_3$  in eine abgekühlte Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  (Wells, Am. 9. 304). Grosse, tafelförmige Gebilde mit schwachem  $\text{NH}_3$ -Geruch.

$\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Eingiessen einer Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  in alkoholisches Ammoniak (Malaguti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431; Müller, A. 149. 70). Kleine gelbe Kryst. (Malaguti und Sarzeau); kurze sechsseitige Prismen (Müller). Geben an der Luft  $\text{NH}_3$  ab und zersetzen sich beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Cadmiummagnesiumsulfat**  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man neutralisirt verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  halb mit  $\text{CdCO}_3$ , halb mit  $\text{MgCO}_3$  und verdunstet die erhaltene Lsg. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schiff, A. 104. 325; 107. 64; J. 1857. 219). Weisses Pulver (Schiff l. c.).

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$  wird wie die Verbindung mit  $6\text{H}_2\text{O}$  dargestellt, man überlässt aber die Lsg. der freiwilligen Verdunstung. Leicht verwitternde, verschobene, vierseitige Säulen vom SG. 1,983, die beim Erhitzen 43,1%  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Schiff l. c.).

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{CdO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt  $\frac{1}{3}$  der Lsg. von  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  unvollkommen mit  $\text{KOH}$  und kocht den Niederschlag mit der übrigen Lsg. (Kühn, A. P. [2] 50. 286; J. 1847/48. 436; Schw. 60. 344). Durch starkes Rothglühen von  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Stromeyer, Schw. 22. 362). Schwer in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Krystallschuppen (Stromeyer).

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{CdO} + 5\text{H}_2\text{O}$  (?) bildet sich aus heissen Lsgn. von  $\text{CdSO}_4$  (Rose, P. A. 85. 305). Sechseckige Pyramiden, die an der Luft nicht verwittern und bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  fast ganz verlieren (Rose l. c.).

**Cadmiumsulfokarbonat.** Calciumsulfokarbonat erzeugt in  $\text{Cd}$ -Lsg. einen citronengelben, in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. Niederschlag (Berzelius, Gmelin-Kraut 1875. 3. 69).

## Cadmium und Stickstoff.

**Cadmiumnitrid,** Stickstoffcadmium (?) bildet sich bei der Elektrolyse von mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetztem  $\text{H}_2\text{O}$  durch eine Grove'sche Batterie, deren Kathode aus einem  $\text{Pt}$ -Draht und deren Anode aus einer  $\text{Cd}$ -Kugel besteht. Krystallin. Masse vom SG. 4,8, die beim Erhitzen  $\text{N}$  entwickelt (Grove, Phil. Mag. J. 19. 99; P. A. 54. 101).

**Cadmiumnitrit**  $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln einer  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. mit Baryumnitrit und Verdunstenlassen (Lang, Sv. Vet. Akad. Handl. 1860; J. 1862. 99). Gelbe, krystallin. Masse (Lang l. c.).

**Cadmiumkaliumnitrit**  $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{KNO}_3$  wird durch Eindampfen eines Lösungsgemisches beider Salze dargestellt (Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 160). Schwach gelbgefärbte, luftbeständige Würfel; in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, in Alk. unlösl. (Hampe).

**$\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$**  wird beim Eindampfen der Mutterlauge von  $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{KNO}_3$  erhalten (Hampe l. c.) oder aus einem Lösungsgemisch von Kaliumacetat und Cadmiumnitrit (Lang, Sv. Vet. Acad. Hdl. 1860; J. 1862. 99). Starkglänzende, schiefe vierseitige Prismen, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. (Lang, Hampe).

**$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CdO}$** . Man behandelt  $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder absolutem Alk. (Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 160). Weisses, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver (Hampe).

**Cadmiumnitrat**  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 371,40; wird durch Auflösen von Cd, CdO oder  $\text{CdCO}_3$  in  $\text{HNO}_3$ , Filtriren und Eindampfen der Lsg. dargestellt (Stromeyer; Meissner; v. Hauer l. c.; Children, Phil. Mag. 259. 63; Schw. 24. 441). Strahlig zusammengehäufte Säulen und Nadeln, SG. 2,455 (Clarke, Landolt-Börnstein); an der Luft zerfliesslich, schmilzt bei  $100^\circ$  im Krystallwasser (v. Hauer), nach Ordway (Sill. Am. J. [2] 27. 14; J. 1859. 115) schon bei  $59,5^\circ$ ; die Lsg. im Krystallwasser siedet bei  $132^\circ$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. SG. der wässrigen Lsgn. (Franz, J. pr. [2] 5. 274) bei  $17,5^\circ$  und bei einem Prozentgehalt an  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

5	10	15	20	25	30	35	40
1,0528	1,0978	1,1516	1,2134	1,2842	1,3566	1,4372	1,5372.

**Cadmiumnitrataammoniak**  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Man löst  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  in 20%igem  $\text{NH}_3$  (Wells, Am. 9. 304). Kryst., die beim Erhitzen unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  sich schwärzen und unter leichter Explosion sich zersetzen (Wells l. c.).

**$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CdO}$  (?)** entsteht beim Auflösen von CdO in konz. Cadmiumnitratlsg. (L. Wells, Am. 9. 304; J. 1887. 534; Klinger, J. 1885. 389). Dünne Krystallschuppen.

**$2\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CdO} + 8\text{H}_2\text{O}$**  wurde erhalten durch Erhitzen des neutralen Nitrates mit  $6\text{H}_2\text{O}$  im Rohre auf 100 bis  $350^\circ$  unter Zusatz von Marmorstückchen; Blätter (Rousseau und Tite, C. r. 114. 1184).

## Cadmium und Phosphor.

**Cadmiumphosphid**, Phosphorcadmium  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ . Man erh. feinen Cd-Draht längere Zeit mit P (Emmerling, B. 1879. 152; J. 1879. 232). Graue, stellenweise silberweisse, zusammengesinterte Masse (Emmerling l. c.; vergl. auch Stromeyer, Schw. 22. 362; Vigier, Bl. 1861. 5; J. 1861. 117).

**$\text{Cd}_3\text{P}_2$  und  $\text{CdP}_2$** . Durch Einwirkung von P-Dampf auf rothglühendes Cd, CdO oder  $\text{CdCO}_3$  werden beide Phosphide gleichzeitig erhalten (Renauld, C. r. 76. 283; J. 1873. 276).  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  hat das Aussehen der entsprechenden Zn-Verbindung und entwickelt nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.  $\text{CdP}_2$  bildet kleine rothe Kryst., zuweilen auch indigblaue Lamellen, die beim Kochen mit HCl unter



Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff in unterphosphorige Säure,  $\text{CdCl}_2$  und einen schön gelben P-haltigen Körper zerlegt werden (Renauld l. c.; Vigier, Bl. 1861. 5; J. 1861. 117).

**Cadmiumhypophosphit**  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (?). Man behandelt  $\text{CdCO}_3$  mit wässriger unterphosphoriger Säure (H. Rose, P. A. 12. 91). Kleine Kryst., die beim Erhitzen unter Sublimation von P und Entwicklung von H und Phosphorwasserstoff Cadmiumphosphat und amorphen P (?) liefern (H. Rose l. c.).

**Cadmiumcalciumhypophosphit** entsteht beim Kochen von Cadmiumoxalat mit Calciumhypophosphit und  $\text{H}_2\text{O}$  (H. Rose, P. A. 12. 294). Krystallin. Masse, die beim Erhitzen leicht entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt (H. Rose).

**Cadmiumphosphit**  $\text{CdHPO}_3$  entsteht beim Behandeln von  $\text{CdSO}_4$  mit Natrium- oder Ammoniumphosphit (Rammelsberg, P. A. 132. 488; H. Rose, P. A. 9. 41). Weisses Pulver, das neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ca. 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 200° weitere 5% verliert, beim Glühen H entwickelt und ein Gemenge von Cadmiumpyrophosphat, Phosphorcadmium und metallischem Cd hinterlässt (Rammelsberg l. c.).

**Cadmiumorthophosphat**  $\text{CdHPO}_4$  (?). Man fällt ein Cd-Salz mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oder erh. Cadmiumpyrophosphat mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 280 bis 300° im zugeschmolzenen Rohre (Stromeyer, Schw. 22. 362). Weisses, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver, das bei Weissglut zu einem durchsichtigen Glase schmilzt (Stromeyer).

**$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$**  (?) entsteht beim Erhitzen von Cadmiumpyrophosphat mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 280 bis 300° im zugeschmolzenen Rohre, Filtriren und Eindampfen der erhaltenen Lsg. (Reynoso, A. ch. [3] 45. 107; J. 1852. 319). Gummiartige Masse (Reynoso).

**Cadmiumammoniumphosphat**  $4(\text{Cd} \cdot \text{NH}_4\text{PO}_4) + 5\text{H}_2\text{O}$ . Eine neutrale Cd-Lsg. tropft man in eine Ammoniumphosphatlsg. (S. Drewsen, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 74). Der anfangs sehr voluminöse Niederschlag verwandelt sich im Laufe von 24 Stunden in perl- bis seidenglanzende Krystallschuppen, die in  $\text{NH}_3$  und Säuren lösl. sind (Drewsen).

**Cadmiumpyrophosphat**  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Eine Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  fällt man mit Natriumpyrophosphat (Reynoso, A. ch. [3] 45. 107; J. 1852. 319). Weisses Pulver, das durch Glühen im H-Strom Reduktion erleidet und mit  $\text{H}_2\text{O}$  im zugeschmolzenen Rohre auf 280 bis 300° erh. in saures und neutrales Cadmiumorthophosphat zerfällt. In  $\text{NH}_3$ , Säuren und einer Lsg. von Natriumpyrophosphat lösl. (Reynoso l. c.; Schwarzenberg, A. 65. 153; J. 1847/48. 349).

**Cadmiummetaphosphat**  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  (?). Man versetzt eine Lsg. von Cadmiumnitrat mit Metaphosphorsäure und  $\text{NH}_3$  und entfernt einen Ueberschuss der letzteren durch Stehenlassen der Lsg. an der Luft (Persoz, A. ch. 56. 334). Weisses Niederschlag (Persoz).

Phosphorsalz löst  $\text{CdO}$  zu einem in der Hitze klaren, beim Abkühlen milchweissen Glase (Berzelius, Gmelin-Kraut 1875. 6. Aufl. 3. 81).

**Cadmiumthiophosphat**  $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{S}_8$  entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf  $\text{CdCl}_2$  oder  $\text{CdS}$ ; weisses, kryst. Pulver, das sich leicht in  $\text{CdS}$  und  $\text{P}_2\text{S}_5$  zersetzt (Glatzel, Z. f. anorg. Ch. 4. 186).

## Cadmium und Arsen.

**Cadmiumarsenid**, Arsencadmium  $\text{Cd}_3\text{As}$  wird durch Reduktion des Cadmiumarseniaten mit KCN erhalten (Descamps, C. r. 86. 1022; J. 1878. 232). Weisse, schwach röthliche, metallische Masse vom SG. 6,26 (Descamps).

**Cadmiumarseniat**  $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ . Man fällt eine Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  mit Trinatriumarseniat (Salkowsky, J. pr. 104. 129; J. 1868. 231). Gallertartiger Niederschlag, der bei  $100^\circ$  getrocknet beim Glühen 4,19%  $\text{H}_2\text{O}$  verliert (Salkowsky).

$\text{Cd}_2(\text{AsO}_7)_2 \cdot \text{CdO} + 5\text{H}_2\text{O}$  (?) wird durch Füllen einer Lsg. von  $\text{CdSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12\text{aq}$  dargestellt (Salkowsky l. c.). Gallertartiger Niederschlag, der bei  $120^\circ$  noch kein  $\text{H}_2\text{O}$  verliert.

$\text{CdH} \cdot \text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird beim Eindampfen von  $\text{CdO}$  mit Arsensäurelsg. erhalten (Demel, B. 1879. 1279). Feine, weisse, starkglänzende Nadeln (Demel).

**Cadmiumkaliumarseniat**  $2\text{CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  wird dargestellt durch Einwirkung von Kaliumarseniat auf  $\text{CdO}$  (Lefèvre, C. r. 110. 405 bis 408).

**Cadmiumnatriumarseniat**  $\text{CdO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  wird durch Einwirkung von Natriumarseniat auf  $\text{CdO}$  erhalten (Lefèvre, C. r. 110. 405 bis 408).

$\text{CdO} \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$  (Lefèvre l. c.).

**Cadmiumsulfarsenit**, Arsencadmiumtrisulfid  $\text{Cd}_3(\text{AsS}_3)_2$  (?) bildet sich beim Füllen eines Cd-Salzes durch die ges. Lsg. von Arsentrisulfid in Schwefelammonium (Berzelius, P. A. 7. 146). Blassgelber, nach dem Trocknen pomeranzengelber Niederschlag, der in der Hitze halbflüss. wird und unter Verlust von Schwefelarsen ein Gemenge von  $\text{CdS}$  und Schwefelarsen als dunkelgelbes Pulver zurücklässt (Berzelius).

**Cadmiumsulfarseniat**, Cadmiumarsenpentasulfid  $\text{Cd}_3(\text{AsS}_4)_2$  (?) entsteht durch Füllen einer neutralen Cd-Lsg. mit Trinatriumsulfarseniat  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  (Berzelius, P. A. 7. 88). Hellgelbes Pulver (Berzelius).

## Cadmium und Antimon.

**Cadmiumsulfantimoniat**, Cadmiumantimonpentasulfid  $\text{Cd}_3(\text{SbS}_4)_2$ . Man fällt ein Cd-Salz mit einer Lsg. von Schlippe'schem Salz  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  (Rammelsberg, P. A. 52. 236). Pomeranzengelber Niederschlag (Rammelsberg).

## Cadmium und Kohlenstoff.

**Cadmiumkarbonat**  $\text{CdCO}_3$ ; MG. 171,55. Man fällt die Lsg. eines Cd-Salzes mit Alkalikarbonat oder behandelt  $\text{CdO}$  in entsprechender Weise mit  $\text{CO}_2$  (Stromeyer, Schw. 22. 362; H. Rose, P. A. 85. 304;



J. 1852. 307). Weisses, in  $H_2O$  unlösl. Pulver vom SG. 4,4938 (Stromeyer); 4,258 (Landolt-Börnstein); verliert bis auf  $300^\circ$  erh. keine  $CO_2$ .

**Cadmiumcyanid**, Cyancadmium  $Cd(CN)_2$  wird durch Fäll. einer ges.  $CdSO_4$ -Lsg. mit einer stark konz. Lsg. von KCN und Auswaschen des Niederschlages mit  $H_2O$  erhalten (Joannis, A. ch. [5] 26. 506). Amorph. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $15^\circ$  1,7 Thle. (Fresenius; Haidlen, A. 43. 134; Schüler, A. 87. 46).

**Cadmiumkaliumcyanid**, Cyancadmiumkalium  $Cd(CN)_2 \cdot 2KCN$  wird beim Auflösen von  $CdO$  oder  $CdCO_3$  in KCN erhalten (Rammelsberg, Berz. J. 17. 165).

**Cadmiumbaryumcyanid**, Cyancadmiumbaryum  $3Cd(CN)_2 \cdot 2Ba(CN)_2$ . Darstellung siehe Weselsky (B. 2. 590).

$2Cd(CN)_2 \cdot CdO + H_2O$  wird beim Behandeln von überschüssigem  $CdO$  mit HCN erhalten (Beilstein, 1112).

**Cadmiumrhodanid**, Rhodancadmium, Sulfocyanadmium  $Cd(SCN)_2$ . Man behandelt Cadmiumkarbonat mit wässriger Rhodanwasserstoffsäure (Meitzendorff, P. A. 56. 63). Glänzende Kryst. (Meitzendorff).

**Cadmiumferrocyanid**, Ferrocyanadmium  $Cd_2Fe(CN)_6$  wird aus einer  $Cd$ -Lsg. durch  $K_4Fe(CN)_6$  gefällt (Wittstein, Rep. Pharm. 63. 314). Weisser Niederschlag.

**Cadmiumferricyanid**, Ferricyanadmium  $Cd_2[Fe(CN)_6]_2$  entsteht beim Fäll. einer  $Cd$ -Lsg. mit  $K_3Fe_2(CN)_{12}$  (Wittstein). Blassgelber Niederschlag.

## Cadmium und Silicium.

**Cadmiumsilicofluorid**, Fluorsiliciumcadmium bildet sich beim Auflösen von  $CdO$  in Kieselfluorwasserstoffsäure (Berzelius, P. A. 1. 199). Lange, durchsichtige, in  $H_2O$  lösl. Säulen, die in warmer Luft verwittern (Berzelius).

**Cadmiumhydrosilikat**  $2(CdO \cdot SiO)_2 + 3H_2O$  bildet sich, wenn man das feste Hydrat des Cadmiumnitrates (?) im geschlossenen Glasrohr auf ca.  $300^\circ$  erh.; mikroskopische, zu Schuppen vereinte Nadeln (?), deren  $SiO_2$  aus dem Glase stammt (Rousseau und Tite, C. r. 114. 1262).

## Cadmium und Zirkonium.

**Cadmiumzirkoniumfluorid**, Fluorzirkoniumcadmium  $2CdFl_2 \cdot ZrFl_4 + 6H_2O$  wird aus einem Lösungsgemisch der beiden Salze erhalten (Marignac, A. ch. [3] 60. 257; J. 1860. 139). Monokline Kryst. (Marignac).

$CdFl_2 \cdot 2ZrFl_4 + 6H_2O$  wird wie das vorige unter Anwendung eines Ueberschusses von  $ZrFl_4$  erhalten (Marignac l. c.). Fächerförmige Krystalllamellen.

## Cadmium und Zinn.

**Cadmiumzinnfluorid**, Fluorzinn-cadmium  $\text{CdFl}_2 \cdot \text{SnFl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird aus einem Lösungsgemisch beider Salze erhalten (Marignac, A. Min. [5] 15. 261; J. 1859. 112). Hexagonale Säulen (Marignac).

## Cadmium und Kalium, Natrium, Ammonium.

**Cadmiumkaliumoxyd** entsteht beim Auflösen von  $\text{CdO}$  in geschmolzenem  $\text{KOH}$  (Meunier, C. r. 80. 557; J. 1866. 224). Perlglänzende Krystalschuppen, die in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich sind und sich in Berührung damit allmählich zersetzen (Meunier l. c.; C. r. 63. 330).

**Cadmiumnatriumoxyd** wird beim Auflösen von  $\text{CdO}$  in geschmolzenem  $\text{NaOH}$  erhalten (Meunier, C. r. 60. 547, 1232).

**Cadmiumoxydammoniak**.  $\text{CdO}$  löst sich leicht in  $\text{NH}_3$  (Stromeyer, Schw. 22. 362; Gilb. 60. 193; Wackenroder, A. 41. 319).

## Legierungen.

**Cadmium-Wismuth**. Die beiden Metalle lassen sich in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmelzen (Matthiessen, P. A. 110. 21; J. 1860. 114). Die Legierung  $\text{CdBi}$  besitzt das SG. 9,388 bei  $15^\circ$ ;  $\text{CdBi}$  9,554 bei  $13,4^\circ$ ;  $\text{CdBi}_4$  9,669 bei  $14,8^\circ$ ;  $\text{CdBi}_8$  9,737 bei  $14,7^\circ$ ;  $\text{CdBi}_{12}$  9,766 bei  $15,4^\circ$ ;  $\text{Cd}_2\text{Bi}$  9,195 bei  $15,5^\circ$ ;  $\text{Cd}_3\text{Bi}$  9,079 bei  $13,1^\circ$ . Nur  $\text{Cd}_2\text{Bi}$  und  $\text{Cd}_3\text{Bi}$  zeigen beim Abkühlen der geschmolzenen Masse eine unbedeutende Zusammenziehung (Matthiessen l. c.; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 89).

**Cadmium-Zinn** entsteht beim Zusammenschmelzen beider Metalle (Wood, Ch. N. 6. 135).  $\text{CdSn}_2$  schmilzt bei S.  $173,8^\circ$ , SG. 7,690 bei  $12,9^\circ$  (Matthiessen l. c.). Rudberg und Matthiessen bestimmten das SG. der folgenden Legierungen:  $\text{CdSn}$  7,904 bei  $13,2^\circ$ ;  $\text{CdSn}_4$  7,489 bei  $15^\circ$ ;  $\text{CdSn}_6$  7,834 bei  $12,7^\circ$ ;  $\text{Cd}_2\text{Sn}$  8,139 bei  $11,1^\circ$ ;  $\text{Cd}_4\text{Sn}$  8,336 bei  $14,5^\circ$ ;  $\text{Cd}_6\text{Sn}$  8,432 bei  $15,0^\circ$ . Die Cadmium-Zinnlegierungen sind sehr dehnbar (Wood).

**Cadmium-Wismuth-Zinn**. Durch Zusammenschmelzen der Metalle erhalten (v. Hauer, J. pr. 94. 436; J. 1865. 236). Ziemlich hart und weniger dehnbar als Cadmium-Zinn. Die Legierungen von 1 Cd, 3 Bi, 2 Sn und 2 Cd, 5 Bi, 1 Sn schmelzen bei  $95^\circ$  (v. Hauer l. c.).

Stavenhagen.



## Blei.

Pb; AG. 206,39; MG. wahrscheinlich entsprechend  $Pb_2$ ;  
W. 2 und 4.

Geschichtliches. Ob Pb den Israeliten bekannt war, ist nach Kopp (Geschichte der Chemie. 4. 131) fraglich; jedenfalls wurden damals Pb und Sn oft verwechselt. Sicher wird Pb von Plinius als *Plumbum nigrum* beschrieben. Die Römer benutzten es zur Herstellung von Röhren, die sie mit einer Legirung von 2 Thln. Pb und 1 Thl. Sn lötheten (Kopp l. c.). Von den Griechen wurde Pb in grösserem Maassstabe in Laurion bergmännisch gewonnen und verarbeitet (Blömeke, B. H. Z. 48. 93).

Vorkommen. Als Seltenheit findet sich gediegenes Pb in Zomelahuakan, Mexiko (Nöggerath, Ztschr. d. D. geol. Gesellsch. 6. 678), im Basalttuff von Rautenberg in Mähren (v. Reichenbach, Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt. 1859. 53), bei Pajsberg in Wermland (Igelström, B. H. Z. 25. 21; Hamberg, Z. Kryst. 17. 253), am Lake superior (Chapman, Phil. Mag. [4] 31. 176), in der Kirgisensteppe mit Schwerspath und Weissbleierz in Hornstein, und in den Goldseifen von Katharinenburg in Körnern mit Gold, Magneteisen und Eisenglanz (Kokscharow, J. Min. 1875. 873), in der Mangan- und Eisenerzgrube Sjögrufvan, Grythyttan, Schweden, als Häutchen und Schuppen im Urdolomit (Igelström, J. Min. 1889. 2. 32). Ausserhalb der Erde wurde Pb in einer Meteor masse aus der Wüste Tarapaca (Greg, Phil. Mag. [4] 10. 12) und in der Sonnenatmosphäre gefunden (Lockyer, Proc. R. Soc. 21. 285). Das letztere Vorkommen konnte durch drei Spectrallinien sichergestellt werden (Lockyer l. c. 27. 279) und wurde auch später bestätigt (Hutchins und Holden, Phil. Mag. [5] 24. 325); in der Sonne findet es sich wahrscheinlich in atomistischer Form (Lockyer l. c.).

Von Bedeutung für die Gewinnung von Pb im Grossen ist eigentlich nur der Bleiglanz  $PbS$ , der kryst., krystallin., auch blätterig, strahlig, körnig, derb an einzelnen Orten in grossen Mengen auftritt, so im sächsischen Erzgebirge, am Harz, in Westfalen, in Kärnthen, Belgien, England, Spanien, Frankreich, Italien, Nordamerika, Mexiko. Die grösste Menge Pb liefern gegenwärtig die Vereinigten Staaten Nordamerikas; Spanien produziert etwa 25% der Gesamtmenge (Blömeke l. c.).

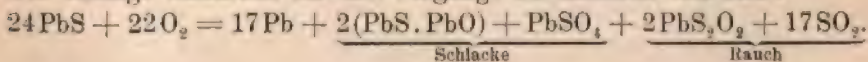
Von Mineralien, die nur nebensächliche Bedeutung für die Gewinnung haben, sind zu nennen: Cerussit  $\text{PbCO}_3$ ; Anglesit  $\text{PbSO}_4$ ; Pyromorphit  $3\text{Pb}_3(\text{As,P})_2\text{O}_8 + \text{Pb}(\text{Cl,Fl})_2$ ; Stolzit  $\text{PbWO}_4$ ; Wulfenit  $\text{PbMoO}_4$ ; Krokotit  $\text{PbCrO}_4$  u. s. w. Ferner enthalten viele Fahl-erze und ähnliche Mineralien Pb in der Form von Sulfosalzen des As und Sb; derartige Pb-Vorkommen gelangen auch zur hüttenmännischen Benutzung.

Von anderen Vorkommen seien erwähnt: der Pb-Gehalt von Mineralwässern (Will, A. 61. 192), des Meerwassers, der Asche von Fucus-Arten, in welchen bis 0,0018% gefunden wurde (Malaguti, Durocher und Sarzeaud, A. ch. [3] 28. 129). Pflanzen, die auf Pb-haltigem Boden wachsen, nehmen durch die Wurzeln Pb auf, das in die Gewebe übergeht, ohne im Wachsthum und der Ernährung der Pflanzen eine Störung zu veranlassen (Klien, D. 221. 287; Phillips, Ch. N. 46. 224). Ueber Vorkommen im thierischen Organismus vergl. die Litteraturzusammenstellung in Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 203).

**Darstellung im Grossen.** Die Reduktion des natürlich vorkommenden Karbonates oder des bei hüttenmännischen Prozessen (siehe unten) gewonnenen Oxydes  $\text{PbO}$ , auch Bleiglätte genannt, erfolgt durch Niederschmelzen mit Kohle, oft unter Zusatz von Kalk, in Schacht- oder Flammöfen (vergl. Percy, Metallurgie des Bleies, bearbeitet von Rammelsberg, 1872. 300). Auch Bleiphosphate werden durch Kohle vollständig zu reinem Pb reduziert (Percy l. c. 47).

Die Verarbeitung des Bleiglanzes, des wichtigsten Pb-Erzes, erfolgt nach zwei chemisch wesentlich verschiedenen Methoden: entweder wird durch Rösten, d. i. Erhitzen unter Luftzutritt, ein Gemenge von  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbS}$  hergestellt und dieses bei Luftabschluss auf sich selbst wirken gelassen, oder es erfolgt die Zersetzung des  $\text{PbS}$  durch Fe, das mehr Verwandtschaft zum S hat als Pb.

Die erste Methode strebt an, dass durch Oxydation thunlichst solche Mengen von  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbO}$  entstehen, dass dieselben nach:  $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = \text{Pb}_2 + 2\text{SO}_2$  oder  $2\text{PbO} + \text{PbS} = \text{Pb}_3 + \text{SO}_2$  metallisches Pb geben können (Bouhy, A. Min. [6] 17. 159); eine andere Deutung, die von Gruner früher gegeben worden war und der zufolge nach:  $\text{Pb}_2\text{S} + 2\text{PbO} = 4\text{Pb} + \text{SO}_2$  aus einem zuerst gebildeten Subsulfid Pb entstehen sollte, ist wegen der Nichtexistenz des  $\text{Pb}_2\text{S}$  unwahrscheinlich. Dieses Prinzip der Pb-Gewinnung ist besonders in England, Spanien, Kärnthen im Gebrauche. Die grössten Ausbeuten werden im Bleiberger Ofen mit 96% des Pb der Charge erzielt, die kleinsten im spanischen Ofen mit 80,5% (Percy l. c. 186). Nach Hannay (Ch. N. 67. 291; 69. 195) ist die Theorie des Pb-Prozesses vielfach unrichtig. Die Produkte, die weniger S enthalten, als der Formel  $\text{PbS}$  entspricht, sind Gemische von  $\text{PbS}$  und Pb, aus denen  $\text{PbS}$  durch langsame Abkühlung auskryst. werden kann, indess reines Pb zurückbleibt. Die Reaktion  $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$  findet nicht statt, sondern es erfolgt Bildung einer flüchtigen Verbindung  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , die auch beim Erhitzen von Bleiglanz in Luft unter Entstehung eines Rauches eintritt, während beim Erhitzen in H oder N keine Veränderung erfolgt. Der richtige Ausdruck für die Vorgänge im Bleiofen soll sein:





Die Verluste an Pb nach dem bisher üblichen Verfahren durch die Bildung des flüchtigen  $\text{PbS}_2\text{O}_2$  sollen durch Einblasen überschüssiger Luft in und über den geschmolzenen Bleiglanz vermieden werden und dadurch an Stelle von  $\text{PbS}_2\text{O}_2$  nach:  $2\text{PbS} + 6\text{O} = \text{Pb} + \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$  erhalten werden. Ueber den ungleich komplizirteren Prozess der Verhüttung von Erzen, die ausser PbS noch Ag und Cu enthalten (Freiberger Prozess), sind zu vergleichen Rammelsberg (Chem. Metallurgie. 1865. 240) und Percy (l. c. 201).

Die zweite Methode beruht auf der Gleichung  $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$ , wird Niederschlagsarbeit genannt und ist insbesondere in Tarnowitz, Oberschlesien, ausgebildet worden (Rammelsberg l. c. 228; Percy l. c. 244). Der Pb-Rauch, der in Hüttenwerken mitunter nicht vollständig niedergeschlagen wird, enthält 44,80 bis 68,55% PbO, ausserdem  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sowie 16,84 bis 28,81%  $\text{SO}_3$ ; die genannten Oxyde finden sich begreiflicher Weise nicht überall, sondern ihr Vorkommen ist von der Natur der Erze abhängig (French, Ch. N. 40. 163); über Kondensation und Verarbeitung desselben siehe French, H. J. Wilson und J. W. Wilson (Ch. C. 1881. 157), auch A. O. Walker (D. 258. 166. Pat.).

Aus Ag und Zn enthaltenden Erzen wird Ag-haltiges Pb durch getrenntes Eintragen der erh. Erze und der Coaks in einen Kupolofen in der Art gewonnen, dass das Zn zuerst reduziert und sofort wieder verbrannt wird, das  $\text{ZnO}$  in besonderen Verdichtungskammern aufgefangen wird, indess das Ag-haltige Pb sich auf dem Herde des Ofens sammelt; die grösseren Aufwände an Brennstoff und Arbeit werden durch die guten Betriebsergebnisse gerechtfertigt (Hünicke, B. H. Z. 52. 115).

Ausser den Methoden, Pb auf trockenem Wege zu gewinnen, sind neuerer Zeit auch Verfahren auf nassem Wege in Vorschlag, zum Theil auch in Ausführung gebracht worden. So kann aus bei niedriger T. gerösteten Erzen Pb durch angesäuerte heisse Lsg. von 20 bis 25% NaCl extrahirt werden und kryst. beim Erkalten  $\text{PbCl}_2$  aus; die Mutterlaugen können speziell auf Cu verarbeitet werden (Drouin, B. 1882. 2643, Pat.). Eine von Cross und Wells (B. 1884. 293) vorgeschlagene Methode, die nicht gerösteten Erze mit heisser HCl zu extrahiren, kann für PbS wohl nicht brauchbar sein.

Das nach einer der angegebenen Methoden erhaltene Pb heisst Werkblei und ist mitunter nahezu rein. So enthielt ein sogen. „Villacher Blei“ von Bleiberg in Kärnthen Sb 0,026, Zn 0,004, Fe 0,04%, Cu Spur (Streng, B. H. Z. 1859. 14, 60, 65, 67). Dagegen enthalten andere Gattungen Pb erhebliche Mengen fremder Metalle; so Schacht-ofen-Werkblei von Freiberg nach Richter (Percy l. c. 209) von

	Muldener Hütte	Haltbrücke
Pb . . . . .	97,56	96,69
Ag . . . . .	0,45	0,53
Cu . . . . .	0,57	0,20
Fe . . . . .	0,07	0,06
As . . . . .	} 1,52	1,30
Sb . . . . .		0,71
	<hr/> 100,19	<hr/> 99,49

Von den fremden Metallen ist insbesondere das Ag, zumal sogen. güldisches Ag, wegen seines hohen Werthes von Bedeutung und wird durch besondere hüttenmännische Prozesse vom Pb geschieden. Die sogen. Treibarbeit besteht in einem oxydirenden Schmelzen des Pb in Flammöfen, wobei leicht schmelzbares PbO, Bleiglätte, auch Silberglätte genannt, abfließt, indess das Ag auf dem Herde zurückbleibt (vergl. bei Ag); das PbO wird sodann mit Kohle wieder reduziert und liefert dabei Frischblei; die Arbeit selbst wird das Glättefrischen genannt. Pb, das weniger Ag als 0,024% enthält, kann durch Abtreiben nicht mehr mit Vortheil auf Ag verarbeitet werden; wohl aber ist dies nach dem von Hugh Lee Pattinson 1838 angegebenen Verfahren der Krystallisation (Pattinsoniren) möglich. Wird Ag-haltiges geschmolzenes Pb langsam abgekühlt, so kryst. Ag-armes Pb aus und wird mit durchlöchernten Löffeln ausgeschöpft, indess das länger flüss. bleibende, Ag-reichere Pb durch die Treibarbeit auf Ag und Pb verarbeitet wird. Neuerer Zeit bedient man sich zum Aufrühren des Pb-Bades auch eines in dasselbe gepressten Dampfstrahles, wodurch insbesondere die Oxydation des im Pb enthaltenen Cu befördert wird; auf Sb ist der Dampf ohne Wirkung. Nach Luce und Rozan (D. 211. 156) wird so in St. Louis les Marseille unter Ersparung von etwa dem dritten Theil der Arbeitszeit ein Armblei mit 1,2 bis 2 g Ag pro 100 kg neben einem Reichblei mit 1600 bis 2000 g pro 100 kg gewonnen (vergl. auch Rozan, D. 216. 171). Der Dampfstrahl soll auch durch einen gepressten Strom heisser Luft, wodurch insbesondere die Oxydation der fremden Metalle rasch erfolgt, ersetzt werden können, und folgt hierauf erst das Pattinsoniren (Marin y Garcia, Ch. Ind. 1880. 97). Eine andere Methode der Entsilberung des Werkbleies ist 1842 von Karsten aufgefunden worden, wird aber nach Parkes, der 1850 bis 1852 Versuche im Grossen mit Erfolg ausführte, gewöhnlich Parkes' Prozess genannt. Nach demselben wird Ag-haltiges Pb nach dem Einschmelzen mit Zn versetzt, und zwar müssen mit dem Steigen des Ag-Gehaltes von 0,025 bis 0,4% zwischen 1,25 bis 2% Zn zugesetzt werden. Das Ag- und Pb-haltige Zn scheidet sich aus dem Pb-Bade ab und wird durch Dest. im Zn-Ofen die Trennung der beiden Metalle ausgeführt; das Zn-haltig gewordene Pb muss, bevor es Handelswaare ist, durch nochmaliges Einschmelzen, Abschäumen der Zn-haltigen Massen und sogen. Polen gereinigt werden; es ist sodann so gut wie frei von Ag. Ueber die Zusammensetzung eines solchen Pb, das durch Zusatz von 1,25% Zn auf drei Mal entsilbert und gereinigt war, gibt eine Analyse von Bergholz (D. 193. 226) Aufschluss. Pb von dem Werke Herbst u. Co. in Call enthält:

Fe . . . . .	0,0019%
Cu . . . . .	0,0004 "
Bi . . . . .	0,0023 "
Sb . . . . .	0,0008 "
Tl . . . . .	0,0003 "
Ag . . . . .	0,0005 "
Pb . . . . .	99,9938 "
	<hr/>
	100,0000%



Ueber Modifikationen des Parkes'schen Prozesses vergl. F. Fischer (D. 222. 251), Flack und Guillem (D. 225. 67), Roswag und Geary (Ch. C. 1878. 367).

Darstellung des reinen Pb im Kleinen. Nach Stas (Bl. de l'acad. roy. de Belg. 10. 295) stellt man aus käuflichem Bleiacetat zunächst reines Karbonat dar, indem man die Acetatlsg. bei 40 bis 50° mit dünner Bleifolie digerirt, wodurch Ag und Cu abgeschieden werden; sodann wird die filtr. Lsg. in stark verd.  $H_2SO_4$  gegossen, das  $PbSO_4$  nach dem Auswaschen mit einem Gemenge von  $NH_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  in Karbonat verwandelt; von diesem wird ein Theil durch vorsichtiges Glühen in Pt-Gefässen in  $PbO$  übergeführt und dem Gemische desselben mit der Hauptmenge des  $PbCO_3$  eine zur vollständigen Lsg. unzureichende Menge verd.  $HNO_3$  zugefügt, um so die letzten Spuren von Fe zu fällen, schliesslich die Lsg. des  $Pb(NO_3)_2$  mit überschüssigem  $(NH_4)_2CO_3$  in reines  $PbCO_3$  übergeführt. Die Reduktion des Karbonates wird mit reinem KCN ausgeführt und das Metall schliesslich nochmals mit KCN umgeschmolzen. Es muss eine der des Hg ähnliche konvexe Oberfläche zeigen;  $PbO$ - oder  $PbS$ -haltiges Pb zeigt diese Erscheinung nicht. Auch durch Reduktion eines Gemenges von, aus reinem  $PbCO_3$  und  $HCl$  dargestelltem  $PbCl_2$  und reinem  $Na_2CO_3$  mit KCN entsteht reines Pb, das durch Umschmelzen mit KCN auf die Bildung einer konvexen Oberfläche zu prüfen ist (Stas l. c.). Wiederholt umkryst.  $Pb(NO_3)_2$  wird durch Glühen in  $PbO$  verwandelt und dieses im Tiegel mit Kohle reduziert; Glühen von Bleioxalat im geschlossenen Tiegel liefert C-freies Pb (Winkelblech, A. 21. 21); auch durch Glühen von reinem gefälltem  $PbSO_4$  mit Kohle (Berthier), oder mit  $K_2CO_3$  und Kohle bei niedrigerer Glühhitze entsteht es.

Eigenschaften. Kryst. in regelmässigen Octaëdern (Braunsdorf, J. pr. 1. 120), in farrenkrautartigen Gebilden, wenn eine grössere Menge Pb zum oberflächlichen Erstarren kommt und der flüss. gebliebene Theil abgegossen wird (Marx, Schw. 57. 193); in vollkommen ausgebildeten, mit den Spitzen zusammenhängenden Octaëdern (Stolba, D. 164. 371); auch in Pb-Gussstücken gefunden (Ihle, B. H. Z. 1858. 123). Wird in eine Pb-Lsg. ein mit Asbestpapier umwickelter Zn-Stab eingehängt, so bildet sich langsam schön kryst. Pb (Warren, Ch. N. 61. 183). Bei elektrolytischer Abscheidung von Pb, und zwar besser aus Bleiacetat als -nitrat, leichter aus konz. Lsg. als verd., bildet sich bei grösserer Stromdichte eine eigenthümliche Form des Pb-Skelettes, die vermuthlich monokline Kryst. enthält (Lehmann, Z. Kryst. 17. 274).

SG. 11,3305 (Kupffer), 11,352 (Brisson), 11,358 (Morveau), 11,389 (Karsten), 11,445 (Berzelius). Aus einem Barren Pb wurde am Ende gefunden: SG. bei 23° 11,352, bei 4° 11,345, aus der Mitte bei 23° 11,366 und 11,359, bei 4° 11,358 und 11,356 (Schweitzer, Am. Chem. 7. 174). Das SG. von geschmolzenem und festem Pb ist wahrscheinlich nicht gleich, da festes Pb auf geschmolzenem Pb schwimmt (Nies und Winkelmann, J. 1880. 1247; Paur, Monit. scient. [3] 9. 800). Mit dem Onkosimeter wurde SG. für festes Pb 11,4, für flüss. nur 10,37 gefunden (Roberts und Wrightson, P. A. [2] Beibl. 5.



817); doch ist diese Angabe unsicher, da beim Untertauchen von festem Pb unter die Oberfläche von flüss. dasselbe sich nicht auf die Oberfläche erhebt (Nies und Winkelmann, P. A. [2] 13. 43). Sehr langsam erkaltetes und kryst. Pb zeigte nach Deville (C. r. 40. 769) nur 11,254, in H<sub>2</sub>O eingegossenes 11,363; reines Pb gab Reich (J. pr. 78. 328) 11,370, auf H<sub>2</sub>O bei 4° bezogen; Holzmann fand 11,376 bei 14°. Die Ursache für die ungleichen Zahlen für das SG. des Pb glaubt Spring (Bl. de l'acad. roy. de Belg. [3] 6. 507) in Gaseinschlüssen gefunden zu haben, da ungepresstes Pb bei 14,0° 11,350, unter 20000 Atm. ein Mal gepresstes Pb bei 14° 11,501, zwei Mal gepresstes bei 16° 11,492 gab.

Pb ist weich, zähe, färbt auf Papier ab, lässt sich leicht schneiden, auch walzen, wobei es krystallin. wird (Kalischer, B. 1882. 702), und zu dünnen Platten ausschlagen und vorzüglich gut in Röhren pressen, aber nicht zu dünnem Drahte ziehen, da seine absolute Festigkeit gering ist. Pb, welches fremde Metalle, auch O und S enthält, ist viel härter als reines Pb; wird deshalb auch Hartblei genannt; Metalle, die diese Eigenschaft veranlassen, sind Sn, Sb, As, Cu, Ag, Bi, Ni, Co, Fe, Zn (Baker; Dietrich, Ch. Z. 1888. 752; hier auch über Analyse des Hartbleies).

Die Farbe des Pb ist bläulichgrau, auf frischem Schnitte zeigt es lebhaften Metallglanz, der durch Anlaufen, d. i. Oxydation, jedoch bald schwindet; das nach Stas (l. c.) dargestellte Pb ist heller, weisser in Farbe und weicher als gewöhnliches Pb.

Der S. ist nach Biot 262°, Newton 282°, Morveau 312°, Dalton 322°, Crichton, Rudberg 325°, Kupffer 334°, Person 332° mit dem Hg-Thermometer, 326,2° mit dem Luftthermometer gemessen. Aus neuerer Zeit liegt eine Bestimmung von Riemsdyk (Ch. N. 20. 32) vor, der 326° fand und nur minimale Verdampfung dabei nachweisen konnte. Der Erstarrungspunkt in Legirungen wird, besser als durch die van't Hoff'sche Formel  $d\vartheta = \alpha n \vartheta^2$ , durch  $d\vartheta = \alpha n \vartheta (\vartheta - d\vartheta)$  ausgedrückt, in der  $d\vartheta$  die Erniedrigung des Gefrierpunktes,  $\alpha$  eine Konstante,  $n$  die proportionale Menge des gelösten Metalles,  $\vartheta$  der absolute Erstarrungspunkt des Lösungsmittels sind (Heycock und Neville, Soc. 61. 888; Ch. N. 66. 289). Bei Rothglut beginnt es zu dampfen, bei Weissglut kocht es. Nach Carnelley und Williams (Soc. 35. 563) liegt der Sied. zwischen dem S. von Cu = 1090° und von Ni = 1450° einerseits und dem von Fe = 1500° andererseits. Im Vakuum gelingt es, Pb zu dest. (Schuller, B. 1883. 1312); schon bei 360° soll Verflüchtigung beginnen (Demarçay, C. r. 95. 183). Doch erfordert die Dest. beginnende Rothglut (Schuller, J. 1884. 1550). Den Gehalt dest. Pb an fremden Metallen hat Rösing (Ch. Z. 13. 696) in einem Pb von der Friedrichshütte in Oberschlesien gefunden zu 0,0007% Cu, 0,0006 Sb, 0,0013 As, 0,0010 Fe; S war nicht vorhanden, Zn nur in nicht bestimmbar. Spuren (Rösing, Oest. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 38. 34).

Ueber das Spectrum des Pb-Dampfes siehe Ciamician (A. W. 2. Abth. 76. 499); über das ultraviolette Spectrum siehe Hartley (Soc. 41. 84); über das ultraroth. Spectrum, in dem sehr intensive Linien bei  $\lambda = 1059,8, 1087, 1133$ , schwächere bei  $\lambda = 1221$  und 1229 liegen, siehe Becquerel (C. r. 96. 1215; 99. 374); die Umkehrung



der Linie  $\lambda = 406$  im violetten Theile ist Cornu (C. r. 73. 332) gelungen.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient für geschmolzenes Pb ist bei  $40^\circ$  0,00002924, der Zuwachs desselben für  $1^\circ$  2,39 Hundertmilliontel, die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis  $100^\circ$  0,002948 (Fizeau, C. r. 68. 1125).

Die spez. Wärme bei 17 bis  $108^\circ$  0,03050, bei 13 bis  $197^\circ$  0,03195, bei 16 bis  $292^\circ$  0,03437; die des flüss. Pb ist 0,04096 (W. Spring, Bl. de l'acad. roy. de Belg. [3] 11. 355).

Die Schmelzwärme nach Ledebur (P. A. [2] Beibl. 5. 650) ist berechnet 16, gefunden 14, S. 326°. Nach anderen Einheiten 5,320 (Spring l. c.); 5,37 (Mazzotto, P. A. [2] Beibl. 11. 231).

Die Ausdehnungswärme  $\lambda$  ist, wenn  $\alpha$  den linearen,  $\beta$  den Wärmeausdehnungskoeffizienten,  $\delta$  das Gewicht der Vol.-Einheit, S das SG. bedeuten,  $\lambda = \frac{\delta S \alpha}{\beta} = 5,800$  (Buff, P. A. 145. 626).

Die Kapillaritätskonstante, aus der Formel  $P = \alpha \cdot 2r\pi$  bestimmt, in welcher P das Gewicht der grössten Menge geschmolzenen Metalls, das ein Draht von  $2r$  Durchmesser zu tragen vermag, bedeutet, ist in einer Atm. von  $\text{CO}_2$  bestimmt  $\alpha = 45,66$  mg (Quincke, P. A. 134. 356).

Das Refraktionsäquivalent für Pb = 103,5 ist 12,1; das spez. Brechungsvermögen = 0,117 (Gladstone, Proc. R. Soc. 16. 439).

Ueber das Lichtbrechungsvermögen von Pb-Salzen vergl. Valson (C. r. 76. 224); Reflexion polarisirter Wärmestrahlen siehe bei Knoblauch (P. A. [2] 10. 654).

Ueber Leitungsfähigkeit für Elektrizität und Wärme vergl. Lorenz (P. A. [2] 13. 422, 582) und Kirchhoff und Hansemann (P. A. [2] 13. 406). Wird das Leitungsvermögen für Elektrizität eines Drahtes von reinem Ag von 1 mm Durchmesser = 100 gesetzt, so beträgt dasselbe für einen Pb-Draht gleicher Dimension nur 8,88 (Weiller, D. 253. 134). Ueber galvanische Polarisation vergl. Streintz und Aulinger (P. A. [2] 27. 178).

Werden Pb-Lsgn. der Elektrolyse unterworfen, so entsteht bei Anwendung von zwei Pt-Elektroden an der — Elektrode Pb, an der + Elektrode  $\text{PbO}_2$ ; bei Anwesenheit von mindestens 10% freier  $\text{HNO}_3$  fällt alles Pb als  $\text{PbO}_2$  (Schucht, Fr. 1883. 485); bei 10 bis 20%  $\text{HNO}_3$  erhielt Tenney (Am. 5. 413) dasselbe Resultat. Aus alkalischen Lsgn. gelingt die elektrolytische Fällung weniger gut (Wieland, B. 1884. 1611).

Allotrope Modifikation. Eine solche soll nach Schützenberger (C. r. 86. 1265) bei der Elektrolyse sich bilden, sehr unbeständig sein und in weniger als einer Stunde in gelbes krystallin. PbO übergehen.

Roths Pb. Das bei der Elektrolyse einer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. am — Pol sich abscheidende Pb zeigt zuweilen die Farbe des Cu, ist unlösl. in verd. HCl,  $\text{HNO}_3$ , Alkalien; in heisser  $\text{HNO}_3$  lösl.; gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet leicht  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ; schmilzt im H über  $200^\circ$ , erstarrt zu gewöhnlichem Pb. Ob der Körper allotropes Pb oder vielleicht eine Pb-H-Verbindung ist, bleibt nach Wöhler (Spl. 2. 135) unentschieden; Stolba (J. pr. 94. 113) hält es für eine dünne Schicht Oxyd.

Atomgewicht. Durch Umwandlung von reinem Pb in Nitrat fand Stas (Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen, deutsch von Aronheim, Leipzig 1867),  $O = 16$  und  $N = 14,044$  gesetzt,  $Pb = 206,918$ ; durch Umwandlung des  $Pb(NO_3)_2$  in  $PbSO_4$ ,  $O = 16$  und  $S = 32,074$  gesetzt,  $Pb = 206,934$ . Durch Neuberechnung aller vertrauenswürdigen Bestimmungen gelangt Clarke (Phil. Mag. [5] 12. 101) für  $H = 1$  zum Werthe  $Pb = 206,471$ ; für  $O = 16$  ist  $Pb = 206,946$ . Durch neuerliche Bestimmung des AG. aus  $Pb(NO_3)_2$  und  $PbSO_4$  fand van der Plaats (A. ch. [6] 7. 499) den Werth 206,91 mit einer Schwankung von 0,05. Die älteren Bestimmungen von Marignac (N. A. ph. nat. 1. 209), der 207,04, von Dumas (A. ch. [3] 55. 129), der 207,10 fand, sowie der von Berzelius 1818 gefundene Werth 207,12, sind somit sämmtlich zu hoch. Meyer und Seubert (Atomgewichte, 1883) berechneten das AG. zu 206,39.

Die Werthigkeit des Pb ist 2 im  $PbO$  und den entsprechenden Verbindungen, 4 im  $PbO_2$  und analogen Verbindungen; für die vierwerthige Natur des Pb in gewissen Verbindungen spricht das von Polis (B. 1888. 3331) dargestellte Bleitetraphenyl, das in tetragonalen Prismen kryst. und mit  $Sn(C_6H_5)_4$  und  $Si(C_6H_5)_4$  isomorph ist.

Verhalten des Pb gegen chemische Agentien. a) Gegen Säuren. Von HCl wird Pb nur wenig angegriffen. Sharples (Ch. N. 50. 126) will gefunden haben, dass mit Pb-Platten ausgekleidete Holzkästen heisser HCl nur kurze Zeit, selbst kalter HCl nicht lange Widerstand leisteten. In  $HNO_3$  ist Pb lösl., besonders wenn die Säure  $HNO_3$  enthält. Hierin unterscheidet sich Pb von Cu, Hg, Bi u. s. w., die von reiner  $HNO_3$  gar nicht, von  $HNO_2$ -haltiger schwieriger als von  $HNO_3$  allein gelöst werden. Reines Pb wird von  $HNO_3$  schwieriger angegriffen, als Legirungen desselben; eine Legirung von Pb und 10% Sb wird leichter gelöst als reines Pb, die Legirung mit 5% Sb leichter als die mit 10% Sb (Veley, Ch. Soc. Ind. 10. 206).

Ueber die Wirkung der  $H_2SO_4$  auf Pb lauten die Angaben ziemlich widersprechend. Konz.  $H_2SO_4$  greift reines Pb, wie Kuhlmann 1844 festgestellt hat, bei T. unter 200 bis 205° nicht merklich an, und kann daher die Konzentration von  $H_2SO_4$  in einem Vakuumapparate bis 66° Bé. ausgeführt werden (de Hemptine, D. 205. 419; 206. 155). Nach Bauer (B. 1875. 210, nach Vers. von Mertens) erfolgt schon bei ca. 175° nennenswerthe Einwirkung, bei 190° tritt stärkere Gasentwicklung ein und bei 230 bis 240° wird plötzlich das ganze Pb unter Entwicklung von  $SO_2$  und  $H_2$ , sowie Abscheidung von S in  $PbSO_4$  verwandelt, das sich im Ueberschusse der  $H_2SO_4$  löst. Auch Lunge (D. 261. 131) beobachtete sehr starke Einwirkung von  $H_2SO_4$  von 99,8%. Bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Säuren, besonders der Sauerstoffsäuren, wie dies bei dem Bleikammerprozesse der Fall ist, beobachtete Glover (Ch. N. 45. 105), dass eine Pb-Platte in 110 Tagen 7,5% ihres Gewichtes verlor; durch Zusatz von 0,1 bis 0,75% Cu stieg der Verlust auf 8,7%, von 0,1 bis 0,5% Sb bis auf 11,9%. Ueber die Einwirkung von  $H_2SO_4$  auf mit verschiedenen Metallen legirtes Pb hat Bauer (l. c.) eine grössere Zahl von Versuchen anstellen lassen, die für 0,73, 4, 10% Bi — der Rest Pb — als Zersetzungs-, resp.



Lösungs-T.  $160^{\circ}$ , 130 bis  $140^{\circ}$ ,  $190^{\circ}$  ergaben; bei 1, 5, 10% Sb liegen die Zersetzungs-T. bei  $250^{\circ}$  Beginn,  $280^{\circ}$  Ende; 220 bis  $225^{\circ}$  Ende; 230 bis  $240^{\circ}$  Ende, bei 10% As die gleichen Erscheinungen wie bei 10% Sb; eine Legirung mit 1% Cu verhält sich wie die mit 1% Sb; mit 10% Sn legirtes Pb verhält sich ähnlich wie reines Pb, die Zersetzungs-T. ist bei  $200^{\circ}$ . Speziell das Verhalten von Pb- und Sb-Legirungen betreffend, fand von der Planitz (D. 215. 442), dass reines Pb, auch solches mit 0,5, 1,0, 2,0, 3,0% Sb in  $H_2SO_4$  von  $50^{\circ}$  B. schon bei gewöhnlicher T. an Gewicht abnimmt. Bei  $100^{\circ}$  ist nach zwei Wochen der Gewichtsverlust am grössten bei einem Gehalte von 10% Sb; bei mehr oder weniger Sb dagegen geringer. In der Wärme fand er reines Pb gegen  $H_2SO_4$  von verschiedener Konzentration bis  $66^{\circ}$  B. weitaus am widerstandsfähigsten, in der Kälte ist es leichter angreifbar als die Legirung mit 10% Sb. Damit steht die Angabe von Mactear (Ch. N. 41. 236) im Widerspruche, dass reines Pb mehr angegriffen wird als Cu- oder Sb-haltiges, die weitaus besser widerstehen sollen. Ferner die Angabe von Napier (Ch. N. 42. 314), der gefunden haben will, dass bei der Versendung von  $H_2SO_4$  in hermetisch verschlossenen Pb-Gefässen sich so viel H entwickelt, dass die Holzbekleidungen der Gefässe gesprengt werden, und speziell angibt, dass reines Pb bei weitem weniger widerstandsfähig sei, als legirtes. Nach Lunge und Schmidt (Z. angew. Ch. 1892. 642) wirkt reine konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte auf reines Weichblei wie auf Pb mit 0,2% Sb gleichmässig ein, Hartblei mit 1,8% Sb wird bedeutend stärker angegriffen; in der Wärme ist Weichblei stets widerstandsfähiger als Sb enthaltendes; die Angreifbarkeit steigt mit dem Sb-Gehalte bis 1,8%; Pb mit 18% Sb ist widerstandsfähiger als solches mit 1,8%; die Unterschiede in der Angreifbarkeit steigern sich sehr schnell mit zunehmender T. Konz.  $H_2SO_4$  mit 1%  $N_2O_5$  — nitrose Säure des  $H_2SO_4$ -Prozesses — greift alle Sorten Pb bei allen Tn. stärker an als reine  $H_2SO_4$ . Nitrose Säure vom SG. 1,725 bis 1,765 greift Pb weniger an als reine  $H_2SO_4$  von gleicher Konzentration; bei Luftzutritt wirkt nitrose Säure stärker als bei Luftabschluss. Cu-haltiges Pb wird durch reine konz.  $H_2SO_4$  stärker angegriffen als reines Pb; nitrose Säure wirkt auf solches Pb stärker als reine  $H_2SO_4$ ; die Wirkung von nitroser Säure auf reines Pb und Cu-haltiges Pb zeigt keine Verschiedenheit; bei Tn. von mehr als  $200^{\circ}$  macht sich ein günstiger Einfluss des Cu-Gehaltes bemerkbar.

Organische Säuren wirken bei Luftzutritt viel energischer als bei Abschluss derselben; speziell gilt dies von Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure (Hall, Am. 4. 440).

b) Gegen Alkalien. Dass PbO und  $Pb(OH)_2$  in ätzenden Alkalien lösl. sind, ist allgemein bekannt; dass NaOH auch metallisches Pb stark angreift, dagegen Pb-Legirungen wenig oder gar nicht, hat Venator nachgewiesen (D. 261. 133; vergl. auch die Wirkung des  $H_2O$ ).

c) Gegen Salze. Mit Rücksicht auf die Einwirkung von natürlichem  $H_2O$ , das stets eine Anzahl von Salzen gelöst enthält, auf Pb ist das Verhalten des Pb gegen Lsgn. von Salzen in dest.  $H_2O$  vielfach untersucht worden. Muir (Ch. N. 25. 294) fand, dass von den in natürlichen Wässern vorkommenden Salzen nur  $NH_4NO_3$  nennenswerthe Mengen Pb zu lösen vermag; wurden in 1000 g  $H_2O$  0,02, 0,04, 0,08 g  $NH_4NO_3$  gelöst, so fanden sich nach 24stündiger Ein-

wirkung 0,0130, 0,0150, 0,0150 Pb gelöst; die verschiedensten Kombinationen von Nitraten, Sulfaten, Karbonaten und Chloriden von K, Na, Ca lösten nur Bruchtheile von Milligrammen. Fordos (Bl. [2] 21. 439) fand bei der Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf gekörntes Pb unter Luftzutritt, dass neben  $\text{PbSO}_4$  auch  $\text{PbCO}_3$  gebildet wird, und erklärt dies so, dass zunächst  $\text{PbO}$ , richtiger wäre  $\text{Pb(OH)}_2$ , wie Traube meint (siehe weiter unten), entsteht, aus diesem und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\text{PbSO}_4$  und  $\text{NaOH}$  sich bilden, und dass schliesslich durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  aus der Luft  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , und somit wieder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{PbCO}_3$  entstehen; da die Flüss. schliesslich noch alkalisch reagirt, so ist es verständlich, dass etwas Pb als  $\text{Pb(ONa)}_2$  gelöst bleibt. Analog wirken  $\text{NaCl}$ , wobei  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbCO}_3$  im Niederschlage sind;  $\text{KNO}_3$ , wobei basisches Nitrat und  $\text{PbCO}_3$  im Niederschlage sind; aus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bildet sich nur wenig basisches Nitrat; stets ist etwas Pb in Lsg. enthalten. Wagner (D. 221. 259) hat insbesondere vergleichende Versuche über die Wirkung einiger Salze bei gleichzeitiger Mitwirkung von Luft allein und von Luft und  $\text{CO}_2$  angestellt und gefunden, dass bei Zutritt von Luft allein dest.  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie solches mit einem Gehalte an  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kein Pb oder höchstens sehr geringe Spuren lösen, während Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  bei Luftzutritt allein nachweisbare Mengen aufnehmen, und dass bei Mitwirkung von Luft und  $\text{CO}_2$  dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und Lsgn. von  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  nachweisbare Mengen Pb auflösen. Dass Meerwasser Pb zu lösen vermag, ist hiernach verständlich; Watson (Ch. N. 35. 192) fand in 1 Gallone = 70000 grains nach 4 Tagen 0,0301875, nach 7 Tagen 0,042265, nach 14 Tagen 0,0483, nach 32 Tagen 0,0315219 grains Pb gelöst. Kaiser (A. P. [3] 7. 39) bestreitet dagegen die Löslichkeit von Pb in Meerwasser.

Energischer wirkenden Salzen gegenüber leistet Pb weniger Widerstand. So werden bei siebenstündigem Kochen durch eine Lsg. von  $\text{KClO}_3$  mit 6,3% Gehalt von 1 qm Pb 64,30 g Pb, von einer Lsg. mit 25% Gehalt 151,12 g Pb aufgenommen. Eine Lsg. von  $\text{Ca(ClO}_3)_2$  und  $\text{CaCl}_2$ , wie eine solche durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in Kalkmilch entsteht, löst unter gleichen Umständen 437,70 g Pb (Lunge und Deggeler, Ch. Soc. Ind. 4. 32). Aus einer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  verdrängt Pb das Ag; es wird jedoch für 1 Aeq. Pb nicht 1 Aeq., sondern nur ca. 0,75 Aeq. Ag gefällt, und erst wenn 2 Aeq. Pb gelöst sind, ist alles Ag gefällt; daneben ist Dibleinitrosnitrat gebildet, indem Pb auf Lsg. von  $\text{Pb(NO}_3)_2$  auch bei gewöhnlicher T. einwirkt (Senderens, C. r. 104. 504). Die reduzierenden Wirkungen äussern sich besonders bei schwammigem Pb, das bei gewöhnlicher T.  $\text{KNO}_3$  schnell zu  $\text{KNO}_2$  reduziert und sogar die Bildung von  $\text{NH}_3$  veranlasst; aus  $\text{KClO}_3$  vermag solches Pb nur bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allmählich  $\text{KCl}$  zu bilden (Gladstone und Tribe, Soc. 43. 347).

d) Gegen Regen-, Brunnen- und Leitungswasser. Da Pb in Form von Röhren in überwiegender Menge zu Hauswasserleitungen benutzt wird, so hat die Frage, ob Brunnen- oder Leitungswasser Pb aufzunehmen vermag, seit längster Zeit eine überaus grosse Reihe von Untersuchungen veranlasst. Aus der Zeit vor 1873 seien angeführt die in Gmelin-Kraut (6. Aufl. III. 211) erwähnten Arbeiten, sowie die Untersuchungen von Dumas (C. r. 77. 1054), E. de Beaumont (l. c. 77. 1055), Belgrand (l. c. 77. 1055), Brilland (l. c. 77. 1062),



Berthelot (l. c. 77. 1063), Fordos (l. c. 77. 1099), Laval (l. c. 77. 1271), Bobierre (l. c. 77. 1272), Champouillon (l. c. 77. 1273), Marais (l. c. 77. 1529). Christison gab 1873 an (Ch. N. 28. 15), dass konform mit älteren Untersuchungen reines  $H_2O$  das Pb am meisten angreife;  $H_2O$ , das Salze enthält, dagegen viel weniger. Die Priorität dieser Beobachtung gebührt nach Chevreul (C. r. 77. 1137) Guyton de Morveau.

Die Mengen von Metallen, die Regenwasser, somit an Salzen äusserst armes  $H_2O$ , bei ruhigem Stehen binnen einem Monate aus einer Pb-Röhre aufzunehmen vermag, gibt Schweitzer (Am. Chem. 6. 456) pro Gallone = 70000 grains an zu: 2,503 grains Pb, 1,079 Zn, 0,537 Fe, 0,082 Cu, 0,049 As. Ueber die Zusammensetzung der Pb-Röhre selbst fehlen leider Angaben; doch sprechen die gefundenen Metalle schon hinreichend dafür, dass das betreffende Pb höchst unrein war. Ueber Korrosion von Pb durch weiches, wie hartes  $H_2O$  und speziell eine Methode, die kleinen Mengen gelöstes Pb zu entdecken, haben Mayençon und Bergeret (C. r. 78. 484) Untersuchungen angestellt, aus denen hervorzugehen scheint, dass in jedem  $H_2O$  aus Pb-Rohrleitungen Pb gelöst ist; doch ist dieses Ergebniss mit Recht anzuzweifeln. Noch in neuester Zeit (1889) hat Percy Frankland (Ch. Soc. Ind. 8. 241) nachgewiesen, dass die Härte, somit die Menge gelöster Salze im  $H_2O$ , nicht allein Einfluss haben kann, indem in einer Stadt von Lancashire ein  $H_2O$  mit 3,5° Gesamthärte, durch welches Pb-Vergiftungen erfolgt waren, nach 12 Stunden Berührung auf 100000 Thle. 1,0 bis 1,2 Thle. Pb gelöst hatte, während das andere härtere  $H_2O$  mit 7,1° Gesamthärte sich wirkungslos verhielt; dagegen zeigte das sehr weiche  $H_2O$  (mit fast fehlender temporärer Härte) von Dundee fast gar keine lösende Wirkung auf Pb. Das  $H_2O$  der Belgrader Leitung, das reich an  $CO_2$  ist, wirkte anfangs stärker auf die Pb-Röhre als späterhin; nach dreimonatlichem Gebrauche waren in  $H_2O$ , das 24 Stunden im Rohre gestanden hatte, 0,3 mg in 1 l nachweisbar, beim einfachen Durchlaufen des  $H_2O$  durch die Röhre war nicht die geringste Spur Pb nachweisbar; vor dem Gebrauch von  $H_2O$  empfiehlt es sich daher, eine gewisse Menge abfliessen zu lassen (Leceo, Ch. Z. 17. 1431). Die lösende Wirkung von  $H_2O$  auf Pb wurde von Vandevyvere (A. P. [3] 7. 39) und besonders von Muir (Ch. N. 33. 102, 125, 145; 34. 223, 234) in den Nitraten und Nitriten ( $NH_4NO_3$  und  $NH_4NO_2$  in Regenwasser) gesucht; doch hat Muir selbst noch gefunden, dass Sulfate, Karbonate, Chloride, die gleichzeitig gelöst sind, die Wirkung der N-Verbindungen ganz aufheben oder sie mindestens erheblich reduzieren. Wird solches  $H_2O$  mit  $CO_2$  unter gewöhnlichem Druck ges., was in der Praxis nie zutrifft, so erlangt es auch dadurch keine grössere Fähigkeit, Pb zu lösen; erst unter 6 Atm. ges.  $H_2O$  wirkt beträchtlich lösender. Nach Bobierre (C. r. 77. 317) und Belgrand (l. c. 77. 318) werden stets mit  $H_2O$  gefüllte Pb-Röhre nicht angegriffen, wenn dest.  $H_2O$  oder solches mit  $CaSO_4$ ,  $CaH_2(CO_3)_2$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  sich in denselben befindet, wogegen  $KNO_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ , Natriumacetat und -formiat von Einfluss sein sollten. Zur Erklärung der Lsg. von Pb durch  $H_2O$  nehmen elektrochemische Vorgänge an: Bessonou (C. r. 78. 322), Rocques (Bl. [2] 33. 499), der speziell die leichtere Angreifbarkeit von Pb-Legierungen nachwies; sowie Belohoubek (Ch. C. 1884.

346), der an verzinnnten Pb-Röhren an jenen Stellen, wo Risse im Sn-Ueberzug vorkommen, leichtere Angreifbarkeit konstatierte. Alle diese Theorien sind jedoch nicht im Stande, die Verhältnisse vollständig aufzuklären. Die Ursache für die Auflösung von Pb aus Röhren liegt vielmehr in der Einwirkung des O der Luft und der  $\text{CO}_2$ , des  $\text{H}_2\text{O}$ , wie Balard (C. r. 78. 392), Rocques (Mon. scient. [3] 10. 911), Frankland (Ch. N. 49. 115), Belohoubek (l. c.), Traube (B. 1885. 1877), Reichardt (A. P. [3] 25. 858), Pullmann (Zeitschr. f. öffentl. Ges.-Pflege. 1887. 4. Heft), Müller (J. pr. [2] 36. 317), C. Heyer (Dessau 1888), Garret (VII. internat. Kongr. f. Hygiene und Demographie; D. Ch. Z. 6. 284) nachgewiesen haben. Neue Röhren geben mehr Pb ab als alte (Schneider, A. P. [3] 22. 185); geschwefelte (nach Schwarz, J. 1864. 748) und ungeschwefelte differiren hierin wenig (Pullmann, Zeitschr. f. öffentl. Ges.-Pflege. 1887. 4. Heft). Nach Traube (B. 1885. 1877) bildet sich aus Pb und feuchter Luft  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , nicht  $\text{PbO}$ , und dieses kann durch  $\text{CO}_2$  als Hydrokarbonat gelöst werden. Durch Einwirkung von  $\text{PbO}$  resp.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  im Ueberschusse kommt es zur Bildung eines auf dem Metall fest haftenden Ueberzuges, der nach Muir (Soc. 1877. 1. 666)  $2\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$  ist, und dann hört die Wirkung auf. Auch andere Säuren können sich an der Bildung eines solchen Ueberzuges betheiligen; ein solcher auf einer 300 Jahre in Gebrauch gestandenen Pb-Röhre bestand nach Reichardt (A. P. [3] 15. 54) aus  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\text{PbO}$ . Dass auf die Lsg. von Pb durch Korrosion der Röhren abwechselnde Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft besonders günstig wirkt, zeigte v. Knorre (D. 266. 220); ebenso wies Richter (Zeitschr. f. öffentl. Ges.-Pflege. 19. 412) speziell für die Pb-Erkrankungen in Dessau diesen wichtigen Umstand nach (vergl. hierüber auch Wolffhügel, Ch. C. 1887. 1384; Reichardt l. c. 1887. 1467; Richter l. c. 1888. 80). Das im  $\text{H}_2\text{O}$  gelöste  $\text{PbH}_2(\text{CO}_3)_2$  kann durch Zufügen von Kalkspathpulver oder Filtriren über solches nach C. Heyer (Dessau 1888) beseitigt werden, was Frankland (Ch. Soc. Ind. 8. 241) jedoch nicht bestätigt fand.

e) Gegen organische Substanzen. Erdöl vom Sied. unter  $230^\circ$  nimmt selbst nach Monaten keine bestimmbare Menge von Pb auf; die Fraktionen von  $230$  bis  $300^\circ$  lösen  $0,0026\%$ , die über  $300^\circ$   $0,0244\%$  ihres Gewichtes an Pb. Amerikanisches Petroleum mit Sied. über  $300^\circ$  nimmt  $0,324$  bis  $0,415\%$  Pb auf; die niedrigeren Fraktionen nichts oder nur Spuren (Engler und Kneis, D. 263. 193). Beim Aufbewahren von Petroleum in mit Pb ausgekleideten Gefässen findet nach Fox (Ch. N. 58. 39) ziemlich rasch Einwirkung statt; es entsteht ein brauner Niederschlag, der  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und Pb-Valerat enthält. Die Einwirkung von Pb auf Terpentinöl ist nach Merrick (Am. Chem. 4. 289) stark bemerklich. Engler und Kneis (l. c.) haben nachgewiesen, dass frisch dest. Terpentinöl viel weniger Pb löst als altes, d. i. O-haltiges; beim Digeriren auf dem Wasserbade nehmen frisches (I) und altes (II) auf nach

	I	II
2 Tagen	$0,085\%$	$0,578\%$
8 "	$0,265$ "	$0,982$ "
14 "	$0,715$ "	$1,815$ "

Auch Harzöl verhält sich analog.



In fetten Oelen ist die Löslichkeit bei längerer Berührung erheblich (Macadam, Pharm. J. Trans. [3] 8. 463), und zwar wird Pb am wenigsten von Olivenöl, am meisten von Schmalzöl, Wallrathöl und Wallfischthran angegriffen (Redwood, Ch. Soc. Ind. 5. 362).

Physiologische Wirkungen des Pb. Das Pb äussert auf Pflanzen, Thiere und den Menschen giftige Wirkungen. Pflanzen vermögen, wie schon angeführt, Pb aus dem Boden aufzunehmen, und geht dasselbe in die Gewebe über, ohne äusserlich im Wachsthum, der Ernährung und den Funktionen der Pflanzen eine Störung zu veranlassen (Phillips, Ch. N. 46. 224); doch ist es selbst in so geringen Mengen von schädlicher Wirkung, indem es die Massenproduktion herabsetzt (Nobbe, Bässler und Will, Landw. Vers.-Stat. 30. 381). Für Thiere und den Menschen sind selbst sehr kleine Mengen Pb schädlich, da sich die Wirkungen durch Aufspeicherung im Organismus kumuliren. Nach Versuchen von Lehmann (Z. phys. Ch. 6. 528) enthalten die Organe vergifteter Thiere das Pb in absteigender Menge in Herz und Lungen, Gehirn, Nieren, Darm, Leber, Muskeln, Blut; nach einer anderen Versuchsreihe folgen sich die Organe in der Reihe: Nieren, Herz und Galle, Knochen, Lungen, Darm, Gehirn, Muskeln und Leber, somit enthält die Leber nur wenig, die Galle relativ viel Pb. Durch die Fäces wird mindestens so viel Pb ausgeschieden als durch den Harn; das aus der Galle stammende Pb passirt den Darm ohne Resorption. Bei chronischer Pb-Vergiftung wird durch KJ (Annuschat, Arch. exp. Pathol. 10. 261), KJ, KBr, wahrscheinlich auch KCl (Lehmann l. c.) die Ausscheidung wesentlich befördert. Bei akuten Bleivergiftungen ist der Stoffwechsel durchaus verschieden von dem bei chronischen; die äusseren Wirkungen, die klinischen Symptome des Bleigiftes sind der Grösse der äusseren Ursache nicht äquivalent, sondern sie entsprechen dem Grade der durch sie erzielten Stoffwechseländerungen (R. Goetze, Diss. Berlin 1893).

In Nahrungsmitteln, die in Sn-Büchsen aufbewahrt werden, Konserven, ist Pb wiederholt nachgewiesen worden; so von Leeds (Ch. N. 44. 244), von Gautier (Ch. C. 1884. 347, Ausz.), der in Gemüsen, Sardinen, Olivenöl, Gansleberpasteten, Hummern pro 1 kg mehrere Milligramm Pb auffand. In innen verzinnnten, aussen verlötheten Blechbüchsen für amerikanisches Ochsenfleisch war keine Spur Pb nachweisbar. Künstliches Sodawasser kann aus dem Kopfe des Siphons 0,436 mg Pb pro Liter aufnehmen (Gautier). Wie leicht Pb-Vergiftungen zu Stande kommen, geht aus der Beobachtung von Augier und Bertrand (Cbl. f. allgem. Ges.-Pflege 8. 205) hervor, die Mehl, das im Mühlwerke mit Pb-haltigem Eisenbleche in Berührung gekommen war und PbS aufgenommen hatte, giftig fanden; ferner aus der von Schweissinger (P. C. 30. 355), der den Tod von fünf Kühen in Folge des Beleckens von mit Mennige angestrichenen Eisengeräthschaften, wobei jede 12 bis 15 g zu sich genommen hatte, konstatierte.

Nachweis von Pb. Die Pb-Salze sind weiss, in Lsg. farblos, wenn die betreffenden Säuren nicht selbst charakteristisch gefärbt sind. Durch  $H_2S$ ,  $(NH_4)_2S$ , Schwefelalkalien wird schwarzes PbS gefällt, unlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels; durch verd.  $HNO_3$  wird PbS

unter Abscheidung von S fast ganz zu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gelöst, durch konz.  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser zu unlösl. weissem  $\text{PbSO}_4$  oxydirt, das durch Kochen mit konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{PbCO}_3$  verwandelt wird.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Sulfate fällen  $\text{PbSO}_4$ ; nur in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl.  $\text{HCl}$  fällt weisses, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., beim Abkühlen kryst.  $\text{PbCl}_2$ ;  $\text{HBr}$  gibt weisses, unlösl.  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{HJ}$  gelbes unlösl.  $\text{PbJ}_2$ , in viel  $\text{KJ}$  lösl. Aetzende Alkalien und  $\text{NH}_3$  fällen weisses  $\text{Pb}_2\text{H}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Pb}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , auch mitunter basische Salze; die Niederschläge sind in  $\text{KOH}$  beim Erwärmen lösl., in  $\text{NH}_3$  unlösl. Karbonate fällen weisses, basisches Bleikarbonat. Phosphate geben weisses, unlösl.  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ .  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gibt gelbes Chromat, llösl. in  $\text{KOH}$ , schwerlösl. in verd.  $\text{HNO}_3$ .

Anwendung. Zur Herstellung von Platten, Blechen (für die chemische Industrie besonders wichtig), von Röhren für Gas- und Wasserleitungen, von Bleifolie, von Schrot, von Geschossen, ferner einer Reihe von Legierungen; zur Darstellung der technisch wichtigen Pb-Verbindungen, wie Mennige, Bleiweiss, Bleisulfat, Casseler gelb, Chromgelb und Chromroth.

## Blei und Sauerstoff.

Es sind mit Sicherheit drei Verbindungen bekannt:  $\text{Pb}_2\text{O}$ , Bleisuboxyd;  $\text{PbO}$ , Bleioxyd, und  $\text{PbO}_2$ , Bleisuperoxyd. Die zwischen  $\text{PbO}$  und  $\text{PbO}_2$  liegenden Verbindungen  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  können als Pb-Salze des  $\text{PbO}_2$ , des Anhydrides der Verbindungen  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  und  $\text{PbO}(\text{OH})_2$  angesehen werden.

## Bleisuboxyd.

$\text{Pb}_2\text{O}$ ; MG. 428,71; 100 Thle. enthalten 96,28 Pb, 3,72 O.

Bildung. Dulong (Schw. 17. 229) erhielt es durch Erhitzen von Bleioxalat bei Luftabschluss; auf gleiche Art stellten es Boussingault (A. ch. 50. 264) und Pelouze (l. c. 79. 108) dar. Die T. darf nur auf  $300^\circ$  gesteigert werden und das Erhitzen nur so lange dauern, als sich Gase, aus 3 Vol.  $\text{CO}_2$  und 1 Vol.  $\text{CO}$  bestehend, entwickeln; die Zerlegung entspricht der Gleichung:  $2\text{PbC}_2\text{O}_4 = \text{Pb}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{CO}$ . Erst nach dem Erkalten darf es der Luft ausgesetzt werden, weil es sich sonst entzündet und zu  $\text{PbO}$  verglimmt.

Eigenschaften. Mattes, auch sammetartig glänzendes, schwarzes Pulver. Nach Boussingault und Pelouze enthält es kein Pb, da Hg ihm keines entzieht. Wird dagegen bei Luftabschluss bis zu dunkler Rothglut erh., so enthält das Produkt gelbes  $\text{PbO}$  und metallisches Pb, das durch Hg ausgezogen werden kann (Pelouze l. c.), oder es kann durch kochende Lsg. von Zucker oder verd. Essigsäure  $\text{PbO}$  gelöst werden; in diesem Falle bleibt metallisches Pb als zwischen den Fingern zusammendrückbare, metallglänzende Masse zurück. Beim Erhitzen an



der Luft nimmt es O auf und gibt 103,6% PbO (Boussingault), 103,6 bis 103,7% (Pelouze); der Formel  $Pb_2O$  entsprechen 103,72%. Durch verd. HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , Essigsäure, auch durch wässrige Lsgn. von Alkalien wird es in metallisches Pb und in Lsg. übergehendes PbO zerlegt. Mit  $H_2O$  befeuchtet oxydirt es sich an der Luft zu  $Pb(OH)_2$ ; ein Gemenge von PbO und Pb zeigt diese Erscheinung nicht (Pelouze). Das von Winkelblech (J. pr. [1] 10. 227) aus Bleioxalat erhaltene grauschwarze Pulver enthielt nur ca. 1% O und war, da Hg ihm Pb entzog, ein Gemenge von PbO und Pb. Pelouze hält die hohe T., die beim Zersetzen des Oxalates angewendet worden war, für die Ursache der abweichenden Eigenschaften.

Das graue Häutchen, das sich auf nicht bis zum Schmelzen an der Luft erh. Pb bildet, ist nach Berzelius (Gilb. 40. 166, 186; 46. 131) gleichfalls  $Pb_2O$ .

### Bleioxyd.

#### Bleiglätte, Massicot.

PbO; MG. 222,35; 100 Thle. enthalten 92,82 Pb, 7,18 O.

Geschichtliches. PbO war den Alten schon bekannt; wurde aber von anderen Pb-Verbindungen nicht streng unterschieden. Nach Kopp (Gesch. d. Chemie. 4. 132) scheint mit Molybdaena und Galena ebenso Bleiglanz, als verkalktes Pb, d. i. PbO, bezeichnet worden zu sein. Plinius unterschied ein Plumbum ustum von Galena (Bleiglätte) und Silberglätte, kannte somit die verschiedenen Formen von PbO, hielt sie aber für verschiedene Körper.

Vorkommen. In der Natur ist PbO derb bis feinschuppig-körnig, schwefel- bis pomeranzengelb, neben Pb und Bleiglanz in Zomelahuacan (Majerus) und in der Umgebung des Popocatepetl in Mexiko (v. Gerolt) gefunden worden (Nöggerath, D. geol. Ges. 6. 675). SG. des natürlichen PbO ist nach Pugh (A. 100. 128) 7,83 bis 7,98, wäre somit wesentlich niedriger als das der künstlich dargestellten Glätte.

Bildung und Darstellung. Das PbO, auch gelbes Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot genannt, wird fabrikmässig durch Oxydation von geschmolzenem Pb durch einen darüber streichenden Luftstrom auf flachen Herden gewonnen, indem die sich bildende oberflächliche Oxydschicht fortwährend entfernt und dadurch das darunter befindliche Metall der Oxydationswirkung ausgesetzt wird. Das zuerst entstehende Produkt, die Bleiasche, enthält noch Metall, gibt aber bei schwachem Glühen der Hauptsache nach gelbes Oxyd (siehe bei Mennige), das durch Mahlen und Schlämmen von darin enthaltenem Metall getrennt wird. Beim Abtreiben des Werkbleies (siehe Gewinnung von Pb, auch bei Ag) entsteht ein PbO, das die Verunreinigungen des Pb an fremden Metallen, Fe, Cu, Sb u. s. w., auch  $SiO_2$  enthält, und seiner Farbe nach in Silberglätte, die mehr gelblich, schuppig, glänzend erstarrt, und Goldglätte von mehr röthlicher Farbe unterschieden wird. Dieser Unterschied in der Farbe rührt nach Leblanc (N. J. Pharm.

8. 181) von der verschiedenen Struktur her, da die rothe Art spezifisch leichter ist und beide Arten durch entsprechende Regulirung der T. und Abkühlen nach Belieben erhalten werden können; langsame Abkühlung liefert mehr röthliches Oxyd. Aus Bleiglanz direkt entsteht es durch inniges Mischen mit  $\text{CaO}$  und  $\text{NaNO}_3$  und Erhitzen auf dunkle Rothglut, Mahlen und Schlämmen des Produktes zur Entfernung von  $\text{CaO}$  und lösl. Verbindungen (Cobley, Ch. Soc. Ind. 12. 52). Um aus Pb-Rauch (siehe Darstellung des Pb)  $\text{PbO}$  zu gewinnen, hat Lewis (B. 1883. 814) empfohlen, durch Rösten oder Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaOH}$  und Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  die darin enthaltenen sauren Oxyde  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , durch Behandeln mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das  $\text{ZnO}$  zu entfernen, und den ungelöst bleibenden Rest von Pb-Verbindungen durch Rösten auf  $\text{PbO}$  zu verarbeiten.

Im Kleinen erhält man  $\text{PbO}$  durch Glühen von  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ , Bleiweiss, d. i. basischem Karbonat, auch von Oxalat bei Luftzutritt. In Rothglut zersetzt Pb den Wasserdampf nicht (Bonsdorff, P. A. 41. 305); wohl aber entwickelt es in Weissglut  $\text{H}_2$  und geht in  $\text{PbO}$  über (Regnault, A. ch. 62. 363).

Eigenschaften. Die im Grossbetriebe dargestellte Glätte, die, wie oben angegeben, mehr gelb oder röthlich gefärbt sein kann, ist kein reines  $\text{PbO}$ , sondern enthält fast immer mehr oder weniger fremde Metalle. Von Salzer (Ph. C. 29. 645) wurden nachgewiesen  $\text{CuO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ausserdem Pb als Metall, Superoxyd, Karbonat und schwerlös. basisches Nitrit, ferner  $\text{CaO}$ . Mitunter wird Bleiglätte sogar verfälscht; von Reichardt (A. P. [3] 27. 753) wurden einmal gefunden: neben 80%  $\text{PbO}$  14,5% Schwerspath, ausserdem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; beim Lösen in verd.  $\text{HNO}_3$  blieb ein Gemisch von  $\text{BaSO}_4$  und Bolus zurück, der zum Verdecken des zugemischten  $\text{BaSO}_4$  gedient hatte.

Das im Kleinen dargestellte reine  $\text{PbO}$  ist kryst. und amorph. Das kryst.  $\text{PbO}$  ist in zwei verschiedenen Modifikationen als rhombisches, gelbes Oxyd und tetragonales, rothes Oxyd bekannt; beide können auf trockenem und nassem Wege erhalten werden.  $\text{PbO}$  ist somit polymorph.

Gelbes kryst.  $\text{PbO}$ . Die Kryst. sind nach Mitscherlich (P. A. 49. 403) rhombische Octaëder; Rammelsberg (Krystallogr. Chemie 30) beobachtete auf Ofenbruch gleichfalls Octaëder, Nordenskjöld (P. A. 114. 612) rhombische Tafeln, an denen mehrere Krystallgestalten nachweisbar waren. Ueber weitere krystallographische Angaben siehe Grailich (A. W. 28. 2. Abth. 282), ferner Marx, Beudant, Becquerel, Hausmann (J. 1855. 397).

Diese Modifikation entsteht beim langsamen Abkühlen von geschmolzenem  $\text{PbO}$ ; bei raschem Erstarren bildet sich eine aus Krystallschuppen bestehende Masse. Durch Erhitzen von Bleiweiss mit dem Löthrohr auf einem Cu-Bleche erhielt Marx (J. pr. 3. 217) eine schuppige Masse, aus der deutliche, in der Hitze hyazinthrothe, in der Kälte gelbe Kryst. hervortreten. Geuther (A. 219. 56) erhielt es durch Eintragen von 1 Thl.  $\text{Pb(OH)}_2$  in 5 Thle. geschmolzenes  $\text{KOH}$  und Erhitzen bis zur vollständigen Lsg.; beim Abkühlen entsteht gelbes  $\text{PbO}$ , nur in der Mitte der Masse; wo die Abkühlung langsamer erfolgt, finden sich auch rothe Kryst. Auf dieselbe Weise hatte Becquerel



(A. ch. 51. 105) angeblich nur gelbe Würfel und quadratische Tafeln erhalten. Durch Ausziehen der erkalteten Masse mit  $H_2O$  wird das  $PbO$  rein erhalten. Ueber fabrikmässige Darstellung in mit überh. Dampf geheizten Oefen siehe Larrony (P. Bl. 786; D.R.P. Nr. 58035).

Auf nassem Wege bildet sich gelbes kryst.  $PbO$  durch Einwirkung von  $PbO$  auf  $KOH$ - oder  $NaOH$ -Lsg. und allmähliche Krystallisation aus derselben in der Form von durchscheinenden Rhombendodekaëdern (Houton-Labillardière, J. Pharm. 3. 335); in Rhombenoctaëdern, die identisch waren mit den durch Schmelzen erhaltenen Kryst., beobachtete es Mitscherlich (l. c.). Mitscherlich, auch Calvert (C. r. 16. 1361) beobachteten hierbei auch wiederholt die Bildung rother oder rosenrother Kryst. Durch Geuther (l. c.) sind die Bedingungen, unter denen die beiden Modifikationen entstehen, festgestellt worden. Nach ihm entsteht durch Eingiessen von siedend heisser  $Pb$ -Lsg. in eine siedende Lsg. von 1 Thl.  $NaOH$  in 5 Thle.  $H_2O$  in mässigem Ueberschusse, auch durch Zusatz eines Ueberschusses von  $NH_3$ -Lsg. zu einer  $80^\circ$  warmen Lsg. von dreibasischem Bleiacetat nur gelbes  $PbO$ . Sehr schöne, grosse, durchsichtige Krystallblätter von starkem Glanze und rein gelber Farbe entstehen beim Eintragen von 1 Thl. gepulvertem  $PbO$  in eine im Ag-Tiegel zum Sieden erh. Lsg. von 7 Thln.  $KOH$  in 14 Thln.  $H_2O$ .

Farbe schwefelgelb; SG. 9,28 bis 9,36; durch Druck oder anhaltendes Reiben wird die Farbe dunkler, gelbroth; kann ohne Veränderung bis  $200^\circ$  erh. werden; bei  $280$  bis  $300^\circ$  wird es oberflächlich bräunlich durch Bildung von  $PbO_2$  (vergl. auch Behrens, N. J. Pharm. 4. 18; Payen, A. ch. 66. 51). Durch unvollständiges Lösen von  $Pb(OH)_2$  in kochenden Alkalilsgn. verwandelt sich der ungelöst bleibende Rest  $Pb(OH)_2$  in kryst.  $PbO$ ; aus der Lsg. scheiden sich beim Abdampfen Kryst. anderer Form aus (Frémy, J. Ph. [3] 3. 30).

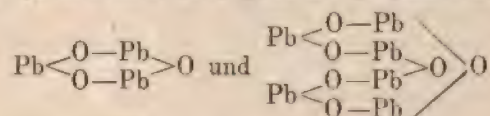
Durch die Einwirkung von direktem Sonnenlichte auf eine Lsg. von Bleiacetat in überschüssigem  $NH_3$  entstehen nach Tünnermann (Kastn. 19. 339) nach einigen Tagen sehr harte, olivengrüne Kryst. von  $PbO$ . Ditte (C. r. 94. 1310) will durch Einwirkung steigender Mengen von  $KOH$  (13 bis 40 Thle. auf 100 Thle.  $H_2O$ ) grünlichgelbe, voluminöse, leichte Blättchen vom SG. 9,1699, schwefelgelbe Kryst. vom SG. 9,2089, kleine kompakte, schwere, bräunliche Nadeln vom SG. 9,8835, auch grosse glänzende Lamellen oder blätterige, grünlichgraue, harte, kompakte Massen vom SG. 9,5605 erhalten haben. Durch Sättigen einer 18,5%igen Lsg. von  $KOH$  mit  $PbO$  in der Siedhitze erhielt er beim Abkühlen lange, glänzende, fast schwarzgrüne Nadeln vom SG. 9,4223. Die höchst ungleiche Färbung seiner verschiedenen „Modifikationen“ erklärt er durch die ungleiche Dicke der Schichten; beim Erhitzen werden alle roth, beim Erkalten schwefelgelb; ihr SG. soll beim wiederholten Erhitzen zunehmen. Von allen diesen Modifikationen verschieden sind schöne, tief rosaroth Blättchen vom SG. 9,3757, die durch Kochen von  $Pb(OH)_2$  mit ges. (!) Lsg. von  $KOH$  entstehen. Ditte zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass zwei wesentlich verschiedene Arten von kryst.  $PbO$  existiren, nämlich die zuletzt genannte, rosenrothe, in Würfeln kryst. und eine in rhombischen Kryst. auftretende, die alle oben genannten Farbennuancen zeigen kann.

Roths kryst.  $PbO$ . Nach Geuther (l. c.) bildet es sich auf

trockenem Wege durch Entwässern von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  bei  $150^\circ$  als gelbrothes Pulver; auf nassem Wege entsteht es, wenn eine bei  $110^\circ$  siedende Lsg. von 1 Thl.  $\text{NaOH}$  in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit überschüssigem  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  so lange erh. wird, bis das zuerst entstehende gelbe  $\text{PbO}$  in rothes übergeht; bei Anwendung von 3 Thln.  $\text{NaOH}$  auf 4 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Sied.  $130^\circ$ ) erfolgt die Umwandlung rascher. Ueber fabrikmässige Darstellung in mit überh. Dampf geheizten Oefen siehe Larrony (P. Bl. 786; D.R.P. Nr. 58035). Farbe dunkelmennigroth, eisenroth, hellgranatroth, je nachdem es ein dichteres krystallin. Pulver, resp. grosse, blätterige Kryst. darstellt; SG. 8,74 bis 9,125. Die Kryst. sind nach O. Lüdecke tetragonal; manche zeigen auch angewachsene hexagonale Kryst. von  $\text{PbO}_2$ . Beim Reiben ändert sich die Farbe nicht; bis  $200^\circ$  ist es unveränderlich, bei 280 bis  $300^\circ$  wird es etwas feuriger, mehr gelblichroth.

Bezüglich der Mol.-Grösse der beiden Arten  $\text{PbO}$  spricht Geuther (l. c.) die Vermuthung aus, dass gelbes  $\text{PbO}$   $\text{Pb}_3\text{O}_5$ , rothes  $\text{Pb}_3\text{O}_6$  oder ein Polymeres sei, indem ersteres durch Zersetzung von  $\text{Pb}_3\text{HNO}_6$  (basisches Nitrat, siehe dieses), das rothe dagegen aus  $\text{Pb}_3\text{N}_2\text{O}_{11}$  entsteht.

Kastner (A. Ph. 228. 171) gibt die graphischen Formeln:



Amorphes  $\text{PbO}$  entsteht nach Calvert (C. r. 16. 1361) durch Eintragen von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in schmelzendes  $\text{NaOH}$ , Waschen der erkalteten Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; auch durch Sättigen von  $\text{KOH}$ -Lsg. vom SG. 1,48 mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . In Säuren viel leichter lösl. als kryst.; citronen- bis röthlichgelb, färbt sich beim Erhitzen braunroth, wird beim Abkühlen wieder gelb. SG. 9,2092 (Karsten), 9,277 (Herapath), 9,361 (Filhol), 9,363 bei  $3,9^\circ$  (Playfair und Joule); geschmolzenes hat SG. 9,50 (Boullay).

Schmilzt bei Rothglut und erstarrt krystallin.; bei Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  schmilzt es zu einem Glase (Fuchs, Schw. 67. 429; Biewend, J. pr. 23. 250) vom SG. 8,01 (Le Royer und Dumas). In Weissglut flüchtig, jedoch nicht so leicht als metallisches  $\text{Pb}$  (Fournet, A. ch. 55. 414).  $\text{PbO}$  wirkt auf Lackmus alkalisch (Brendecke, Repert. 55. 318).

Die Bildungswärme aus  $\text{Pb} + \text{O}$  ist für 1 Aeq.  $+25500$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920), für 1 Mol.  $+50300$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1).

Die Neutralisationswärmen für verschiedene Säuren betragen nach Thomsen (Thermochem. Unters. 1. 387) und Berthelot (C. r. 78. 1177) auf gleiche Einheiten bezogen:

		Thomsen	Berthelot
$\text{PbO}, 2\text{HCl}, \text{Aq}$	ohne Fällung	$+15390$ cal.	$15400$ cal.
$\text{PbO}, 2\text{HCl}, \text{Aq}$	mit "	$22190$ "	— "
$\text{PbO}, 2\text{HBr}, \text{Aq}$	ohne "	$15710$ "	— "
$\text{PbO}, 2\text{HBr}, \text{Aq}$	mit "	$25750$ "	— "
$\text{PbO}, 2\text{HJ}, \text{Aq}$	" "	$31390$ "	— "
$\text{PbO}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Aq}$	" "	$23380$ "	$21400$ "
$\text{PbO}, 2\text{NO}_3\text{H}, \text{Aq}$	ohne "	$17770$ "	$15400$ "
$\text{PbO}, 2\text{NO}_3\text{H}, \text{Aq}$	mit "	$16770$ "	— "



Guntz (A. ch. [6] 3. 5) fand für  $\text{HCl} + 21400 \text{ cal.}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  21400 cal., für  $\text{HFl} + 11100 \text{ cal.}$

Das At.-Vol. des  $\text{PbO}$  zeigt gegenüber der Summe der At.-Vol. von  $\text{Pb}$  und flüss.  $\text{O}$  eine Kontraktion von 31% (Beketow, B. 1887. 189).

$\text{H}$  reduziert es bei 190 bis 195° (Wright und Luff, Soc. 33. 1), nicht weit über 100° (Winkelblech, A. 21. 21); es entsteht zuerst graues  $\text{Pb}_2\text{O}$ , bei gelindem Glühen  $\text{Pb}$  (Berzelius); Reduktion erfolgt erst bei 310 bis 311° (Müller, P. A. 136. 51).  $\text{Cl}$  und  $\text{Br}$  verdrängen  $\text{O}$  unter Bildung von  $\text{PbCl}_2$  resp.  $\text{PbBr}_2$  (Löwig; Weber, P. A. 112. 619).  $\text{S}$  gibt beim Erhitzen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{PbO}$ .  $\text{PCl}_3$  ist bei 160° ohne Einwirkung; beim Erhitzen über der Gasflamme erfolgt Erglühen; die Reaktion verläuft nach:  $6\text{PbO} + 2\text{PCl}_3 = \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 + 3\text{PbCl}_2 + 2\text{Pb}$  (Michaelis, J. pr. [2] 4. 449). Kohle reduziert es bei 415° (Wright und Luff l. c.).  $\text{CO}$  reduziert bei 160 bis 185° (Wright und Luff); nicht weit über 100° (Winkelblech l. c.); in Glühhitze (Bell, Ch. N. 23. 258, 267).  $\text{KCN}$  reduziert es leicht unter Bildung von  $\text{Pb}$  und  $\text{KCNO}$  (Liebig).  $\text{K}$  und  $\text{Na}$ , über ihren  $\text{S}$ . erh., reduzieren unter Feuererscheinung. Mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entwickelt  $\text{PbO}$  unter Bildung eines Oxychlorids  $\text{NH}_3$ ; die Spannung erreicht nach einigen Stunden ein Maximum, das bei gleichbleibender  $\text{T.}$  auch konstant bleibt; die Reaktion, bei der Wärme absorbiert wird, ist einer Dissoziation vergleichbar (Isambert, C. r. 100. 857; 102. 1313).

Mit Sulfiden zusammengeschmolzen bildet es z. Th. Sulfate, so mit  $\text{BaS}$ , z. Th. Oxyde und  $\text{SO}_2$ , so mit denen der Schwermetalle (Berthier, A. ch. 39. 244). Von allen Säuren, die lösl.  $\text{Pb}$ -Salze geben, wird es gelöst;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt unlösl.  $\text{PbSO}_4$ . Alkalien lösen es gleichfalls.

### Bleihydroxyde.

$2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch  $\begin{matrix} \text{Pb} < \text{OH} \\ \text{Pb} < \text{O} \\ \text{Pb} < \text{OH} \end{matrix}$ ; MG. 462,66; 100 Thle. enthalten

96,12  $\text{PbO}$ , 3,88  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Schaffner (A. 51. 175) entsteht es beim Füllen von Bleiacetat mit  $\text{KOH}$ . Lüdeking (Am. 13. 120) erhielt es beim Stehen einer heiss filtr. Lsg. von Bleiglätte in  $\text{KOH}$  neben sich bildendem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in der Form von schönen quadratischen Kryst. von hohem Glanze und starkem Lichtbrechungsvermögen. Nach beiden Methoden entsteht dasselbe Hydrat.

$3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch  $\begin{matrix} \text{Pb} < \text{OH} \\ \text{Pb} < \text{O} \\ \text{Pb} < \text{O} \\ \text{Pb} < \text{OH} \end{matrix}$ ; MG. 685,01; 100 Thle. enthalten

97,38  $\text{PbO}$ , 2,62  $\text{H}_2\text{O}$ . Bildung. Durch Oxydation von  $\text{Pb}$  in feuchter,  $\text{CO}_2$ -freier Luft (Bonsdorff, P. A. 41. 305); bei der Fällung von dreibasisch essigsauerm Blei mit  $\text{NH}_3$ , Waschen des Niederschlages bei Luftabschluss und Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher  $\text{T.}$  (Payen, A. ch. 66. 49). Nach Mulder (J. pr. 19. 79) fällt man ein  $\text{Pb}$ -Salz mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , giesst die Flüss. ab, kocht noch längere Zeit mit dem Alkali und trocknet den Niederschlag bei 100°. Die von Payen und Mulder gegebenen Analysen stimmen mit der

Formel  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  überein, da 2,65 resp. 2,69%  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden wurden. Das nach Tünnermann (Kastn. 19. 338) durch Eintröpfeln von Bleiacetatlsg. in  $\text{NH}_3$  bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages, wie auch das von Mitscherlich durch Fällen von Bleiacetat oder eines andern Pb-Salzes mit KOH oder NaOH erhaltene Hydroxyd stimmen der gefundenen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  (3,93 resp. 3,50%) zufolge besser auf die Formel  $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; besonders das von Mitscherlich dürfte ein Gemenge beider gewesen sein.

Nach Winkelblech (l. c.) entsteht bei Anwendung von KOH in der Wärme kein Hydrat, sondern ein basisches Salz.

Eigenschaften. Weisses Pulver aus mikroskopischen, wasserhellen, vierseitigen Säulen (Tünnermann); aus vier zu Sternchen vereinigten, auch einzelnen regulären Octaëdern (Payen l. c.) bestehend. Reagirt auf Lackmus wie ein Alkali (Berzelius, P. A. 25. 396). Noch etwas über  $100^\circ$  ist es beständig, bei  $130^\circ$  beginnt die Anhydridbildung, bei  $145^\circ$  ist sie vollständig (Payen, J. pr. 17. 197). Durch Kochen mit KOH geht es in kryst. PbO über (siehe oben). Ditte (C. r. 94. 1310) hat gefunden, dass die Menge des in KOH lösl. PbO abhängig ist von der Konzentration der KOH-Lsg.; bis 30% KOH wächst die Menge, nimmt von da an ab, um sich bald wieder zu vergrössern; gleichzeitig geht das amorphe Hydrat in kleine durchscheinende Kryst. über, die Löslichkeit wächst bis zu 40% Gehalt KOH; darüber hinaus tritt neuerliche Verminderung der Löslichkeit ein, bei weiterem Zusatze von KOH wieder Vermehrung. Die Ursache dieser Erscheinung ist die geringe Stabilität des Orthohydrates  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , das, in verd. Lsgn. enthalten, bei grösserer Konzentration in  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bei noch grösserer in PbO übergeht. Durch Sättigen einer Lsg. von 10 bis 30% KOH mit Bleihydroxyd in mässiger Wärme erhielt er durchsichtige hexagonale Prismen vom SG. 7,592.

Von frisch bereiteter Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_3$  wird Hydroxyd zersetzt nach:  
 $3\text{Na}_2\text{S}_3 + \text{Pb}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaOH} + 12\text{S} + 3\text{PbS}$ . Das dabei von Böttger (A. 223. 342) beobachtete Auftreten von Natriumthiosulfat ist einer sekundären Reaktion zuzuschreiben (Geuther, A. 226. 232).

**Verbindungen von PbO mit Chloriden.**  $2\text{PbO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch mehrstündiges Kochen einer konz. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  mit PbO und scheidet sich aus dem Filtr. als Niederschlag ab; seine Zusammensetzung entspricht dem kryst.  $2\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{PbO} \cdot \text{SrCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , durch Kochen von PbO und konz. Lsg. von  $\text{SrCl}_2$  erhalten, bildet kleine, glänzende Kryst. Mit  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  scheinen keine Verbindungen zu existiren (André, C. r. 104. 359).

### Bleihyperoxyd.

#### Bleisuperoxyd.

$\text{PbO}_2$ ; MG. 238,31; 100 Thle. enthalten 86,61 Pb, 13,39 O.

Geschichtliches. Dass Mennige sich durch Chlorwasser braun färbt, wusste bereits Scheele; die gleiche Wirkung beobachtete Priestley von der  $\text{HNO}_3$  (Kopp, Gesch. der Chemie. 4. 133).



**Vorkommen.**  $\text{PbO}_2$  ist in Leadhills in Schottland in hexagonalen Kryst. gefunden worden. Synonym Plattnerit (Haidinger), Schwerbleierz (Breithaupt).

**Darstellung.** Bildet sich bei der Elektrolyse von Pb-Salzlsgn. am + Pole (Becquerel, A. ch. [3] 8. 405; Beetz, P. A. 61. 209). Wird unter Benutzung von Pb-Elektroden der Strom durch angesäuertes  $\text{H}_2\text{O}$  geleitet, so bildet sich an dem + Pole sofort  $\text{PbO}_2$  (Wöhler, A. 146. 263, 375). Das aus einer Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bei Gegenwart von mindestens 10% freier  $\text{HNO}_3$  durch Elektrolyse gefällte  $\text{PbO}_2$  enthält, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 30 bis 40° getrocknet, noch variable Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei Gegenwart von viel freier Säure ist der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt geringer als umgekehrt (Schucht, Fr. 1883. 485).

Wässrige Lsgn. von Cl (Vauquelin), von Br oder ebensolche Lsg. von Chlorkalk (Balard) verwandeln  $\text{PbO}$ , auch Mennige in  $\text{PbO}_2$ .  $\text{PbCl}_2$  soll nach Millon (C. r. 28. 42) mit Chlorwasser nur dann  $\text{PbO}_2$  geben, wenn durch die Einwirkung des Lichtes  $\text{HClO}$  entstanden ist. Wird eine konz., auf 50 bis 60° erw. Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  so lange mit Chlorkalklsg. versetzt, als eine filtr. Probe auf neuen Zusatz noch Braunfärbung zeigt, so fällt alles Pb als  $\text{PbO}_2$  aus (Fehrmann, B. 1882. 1882; Fahlberg, Bl. [2] 38. 154). Der Vorgang ist nach Lyte (Mon. scient. [3] 14. 25) auszudrücken durch:  $2\text{Ca}(\text{OH}, \text{OCl}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PbCl}_2 = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PbO}(\text{OH})_2$ , und würde hienach Bleisuperoxydhydrat entstehen. Aus Bleiacetat erhält man mit Chlorkalklsg. ein sehr reines Präparat (Böttger, J. pr. 76. 235). Durch Erhitzen von Pb-Salzlsgn. mit  $\text{NaClO}$  entsteht es gleichfalls; die Farbe ist etwas heller, die Zusammensetzung die gleiche (Winkelblech, A. 21. 21). Gefälltes  $\text{PbS}$ , gepulverter Bleiglanz,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCO}_3$  geben in heissen, ätzendes Alkali enthaltenden Flüss. beim Einleiten von Cl-Gas ebenfalls  $\text{PbO}_2$  (Rivot, Beudant und Daguin, A. Min. [5] 4. 221). Wöhler (A. 90. 383) empfiehlt, in mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefälltes  $\text{PbCO}_3$  Cl-Gas zu leiten.

$\text{PbO}$  mit  $\text{KClO}_3$  geschmolzen gibt gleichfalls  $\text{PbO}_2$  (Göbel, Schw. 67. 77; Liebig und Wöhler, P. A. 24. 172); Mennige soll auf diesem Wege kein  $\text{PbO}_2$  geben (Levol, A. ch. 75. 108). Beim Schmelzen von Bleiglätte im Pt-Tiegel will Chevreul (A. ch. 80. 315)  $\text{PbO}_2$  und eine Pt-Pb-Legierung erhalten haben. Oxydation von  $\text{PbO}$  mit  $\text{KMnO}_4$  bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{KOH}$  (Reynoso, C. r. 32. 646), mit konz. Lsg. von  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  und  $\text{KOH}$  (Overbeck, A. P. [2] 85. 5) geben gleichfalls  $\text{PbO}_2$ . Während aus basischem Bleiacetat durch  $\text{O}_3$  und ozonisirtes Terpentinöl  $\text{PbO}_2$  entsteht (Schönbein, Verh. d. naturf. Ges. Basel. 2. 20), gibt  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit alkalischen Pb-Lsgn. nur anfangs  $\text{PbO}_2$ , weiterhin entwickelt sich O (Bayley, Phil. Mag. [5] 7. 126).

Zur Darstellung grösserer Mengen  $\text{PbO}_2$  wird am besten Mennige mit verd.  $\text{HNO}_3$  wiederholt warm ausgezogen und gut mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen; aus reiner Mennige werden 25,4 bis 25,7% gewonnen (J. Löwe, D. 271. 472). Auch Zusammenschmelzen von Mennige mit  $\text{KOH}$  und Ausziehen mit  $\text{H}_2\text{O}$  soll zweckmässig sein (Becquerel, A. ch. 51. 104), da schon Berthollet, Statique chim. 2. 377) nachgewiesen, dass dabei keine Entwicklung von O stattfindet.

Eigenschaften. Braune, sechsseitige Tafeln mit gelbem Reflex (Becquerel l. c.); auch feine Krystallschuppen; das mit  $\text{NaClO}$  dargestellte ist körnig-krystallin. (Böttger); das durch Schmelzen mit  $\text{KOH}$  nach Becquerel (l. c.) erhaltene stellt optisch einaxige, stark in die Länge gezogene Prismen dar (Michel, Bl. soc. franç. Min. 13. 56). Gewöhnlich ist es ein schwarzbraunes Pulver.

SG. 8,903 (Herapath), 8,933 (Karsten), 9,190 (Boullay) für künstliches; 9,392 bis 9,448 für natürliches  $\text{PbO}_2$ .

Die Leitungsfähigkeit des durch Elektrolyse aus Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dargestellten  $\text{PbO}_2$  für den elektrischen Strom ist metallisch, keine elektrolytische (Shields, Ch. N. 65. 87).

Die Bildungswärme aus  $\text{PbO}$  (fest) und  $\text{O}$  (Gas) nach verschiedenen Methoden bestimmt ist +12070 und 12210 cal. (Tscheltzow, C. r. 100. 1458).

Im  $\text{PbO}_2$  hat man Ursache, das  $\text{Pb}$  vierwerthig anzunehmen, es als das Anhydrid der im freien Zustande unbekannten Orthobleisäure  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  zu betrachten; das  $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wäre das partielle Anhydrid derselben; diesem entsprechen auch die Plumbate oder bleisauen Salze (siehe unten).

Durch Licht und geringe Erhöhung der T. in Mennige und  $\text{O}$ , durch stärkeres Erhitzen in gelbes  $\text{PbO}$  und  $\text{O}$  zerfallend (Luckow).  $\text{H}$  reduzirt es bei  $155^\circ$  (Müller, P. A. 136. 51); bei  $140^\circ$  (Wright und Luff l. c.).  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduzirt es in sauren Flüss. unter Bildung eines  $\text{PbO}$ -Salzes und Freiwerden von 2 At.  $\text{O}$ ; in alkalischen Flüss. bleibt  $\text{PbO}_2$  unverändert, während  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}$  zerfällt (Schönbein, Verh. naturf. Ges. Basel. 2. 20; Martinon, Bl. [2] 43. 355). Auf freies  $\text{J}$  wirkt es nur sehr langsam unter Bildung von  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  (Ditte, C. r. 93. 64). Die Halogenwasserstoffsäuren werden unter Freiwerden der Halogene zersetzt.  $\text{S}$  entzündet sich beim Zusammenreiben (Vauquelin, A. ch. 62. 221).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei gewöhnlicher T. oxydirt (Spring, A. 201. 377).  $\text{SO}_2$  gibt unter Erglühen des  $\text{PbO}_2$   $\text{PbSO}_4$  (Vogel, Kastn. 4. 434); die Reaktion ist quantitativ.  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird aus Gasgemengen quantitativ als  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aufgenommen (Guillard, Rep. anal. Ch. 1883. 125).  $\text{NH}_3$  reagirt im wesentlichen nach:  $3\text{PbO}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ , daneben entstehen auch kleine Mengen von Nitrit und Nitrat (Michel und Grandmougin, B. 26. 2565). Mit  $\text{PCl}_3$  erfolgt beim Erwärmen unter Feuererscheinung Reaktion nach:  $4\text{PbO}_2 + 4\text{PCl}_3 = \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 + 3\text{PbCl}_2 + 2\text{POCl}_3$  (Michaelis, J. pr. [2] 4. 449).  $\text{As}$ , wenn fein vertheilt, wird beim Schütteln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}_2$  oxydirt. Kohle reduzirt bei  $260^\circ$  (Wright und Luff l. c.),  $\text{CO}$  schon bei  $80^\circ$ , wobei nach:  $\text{PbO}_2 + \text{CO} = \text{PbO} + \text{CO}_2$  Bleikarbonat entsteht (Wright und Luff).  $\text{Sn}$  verhält sich wie  $\text{As}$ . Mit  $\text{SnCl}_2$  entstehen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{SnO}_2$  (Vogel). Aus  $\text{KJ}$  wird  $\text{J}$  abgeschieden; bei Luftabschluss erfolgt selbst aus verd. Lsgn. ausserdem Bildung von weissen, glänzenden Kryst. von  $2(\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}) + \text{H}_2\text{O}$ , bei Luftzutritt entsteht  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$ .  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Ditte, C. r. 93. 64). Feinvertheiltes  $\text{Pb}$  verhält sich wie  $\text{As}$  und  $\text{Sn}$ .  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  löst  $\text{PbO}_2$  auf unter Bildung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Levol, A. ch. 75. 188).  $\text{Mn}$ -Salze geben bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{PbO}_2$  gekocht eine Lsg. von  $\text{HMnO}_4$ ; bei Gegenwart von  $\text{HCl}$  entsteht diese nicht, da das aus  $\text{PbO}_2$  und  $\text{HCl}$  sich entwickelnde  $\text{Cl}$  dieselbe zersetzt.



### Bleihyperoxydhydrat.

$\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 256,27; 100 Thle. enthalten 92,99  $\text{PbO}_2$ ,  
7,01  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bildung.** Das von Wernicke (P. A. 139. 132; 141. 109) zuerst dargestellte Hydrat bildet sich bei der Elektrolyse von möglichst wenig freies Alkali enthaltender Lsg. von Bleinatriumtartrat unter Anwendung schwacher Ströme am + Pole als glänzend schwarzer Körper, der, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, durch Glühen 13,16% (berechnet für  $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  13,19%) verliert. SG. 6,267 bei 15°. Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht kein Hydrat, sondern  $\text{PbO}_2$ ; aus verdünnteren Lsgn. ein Gemenge beider. Durch Elektrolyse von schwach alkalischem  $\text{H}_2\text{O}$  geht  $\text{PbO}$ , als + Pol angewendet, vollständig in  $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  über. Das Lichtbrechungsvermögen von dünnen Schichten von  $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die elektrolytisch auf blanken Pb-Platten ausgeschieden worden sind, beträgt für B 1,802, C 2,010, D 2,229. Solche Häutchen zeigen die bekannten Interferenzfarben (Wernicke, P. A. 139. 132). Dieses Hydrat kann nach Kassner (A. P. 228. 171) als

—OH  
Metableisäure  $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{—O} \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$  betrachtet werden, somit als inneres Anhydrid

der nicht bekannten Orthobleisäure  $\text{Pb}(\text{OH})_4$ ; es entspricht ihm eine Reihe von Salzen  $\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{PbO}_3}$  oder  $\overset{\text{II}}{\text{RPbO}_3}$ ; eine andere Reihe von Salzen  $\overset{\text{II}}{\text{R}_2\text{PbO}_4}$  ist auf die Orthosäure zurückzuführen.

### Blei und Chlor.

#### Bleichlorid.

$\text{PbCl}_2$ ; MG. 277,13; 100 Thle. enthalten 74,47 Pb, 25,53 Cl.

**Geschichtliches.** Die älteste Beobachtung über das  $\text{PbCl}_2$  rührt von Dioskorides her, der angab, dass Silberglätte mit Steinsalz und warmem  $\text{H}_2\text{O}$  weiss wird. Nach Entdeckung des Hornsilbers,  $\text{AgCl}$ , wurde das analoge  $\text{PbCl}_2$  als Hornblei, Plumbum corneum, bezeichnet.  $\text{PbCl}_2$ , aus der Lsg. des Pb in Scheidewasser mit Salzwasser gefällt, anstatt Bleiweiss als Farbe zu verwenden, empfahl Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi 1656 (Kopp, Gesch. d. Chemie 4. 136).

**Vorkommen.** In der Natur findet sich  $\text{PbCl}_2$  als Cotunnit in rhombischen Kryst. vom SG. 5,238 im Krater und den Lavaströmen des Vesuvs (v. Kobell).

**Bildung und Darstellung.** Metallisches Pb verbindet sich nur sehr langsam und ohne heftige Reaktion und Feuererscheinung

mit Cl; mit HCl tritt nur bei Einwirkung der Luft bei gewöhnlicher T. Reaktion ein; beim Kochen mit HCl erfolgt Bildung von  $\text{PbCl}_2$  unter Entwicklung von H. Durch Elektrolyse verd. HCl tritt am  $+$  Pole von Pb bei langsamer Wirkung  $\text{PbCl}_2$  in Nadeln und Würfeln kryst. auf (Becquerel, C. r. 34. 29). Aus Lsgn. von Pb-Salzen wird durch HCl und lösl. Chloride  $\text{PbCl}_2$  als weisser Niederschlag gefällt.

Eigenschaften. Kryst. aus heisser Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  oder verd. HCl in weissen, seideglänzenden, rhombischen Nadeln oder Blättchen; Messungen derselben siehe Schabus (A. W. 1850. 2. Abth. 456). Guignet (C. r. 103. 873) konnte Kryst. durch Diffusion einer Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in HCl in darüber geschichtete HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  herbeiführen.

$\text{PbCl}_2$  hält selbst bei  $205^\circ$  noch etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zurück, das erst beim Schmelzen entweicht; geschieht dies im  $\text{CO}_2$ -Strome, so erfolgt theilweise Zersetzung in HCl und basisches Chlorid (Dumas, A. ch. [3] 55. 129).

SG. des gefällten  $\text{PbCl}_2$  5,8022 (Karsten), des kryst. 5,802 (Schabus l. c.).

Schmilzt unter der Glühhitze; nach Eberhardt (P. A. [2] 24. 215) ist S. ungefähr  $485^\circ$ ; erstarrt zu einer weissen, hornähnlichen Masse.

Nach Davy ist  $\text{PbCl}_2$  bei Luftabschluss in Rothglut nicht flüchtig. Nach Carnelley und Williams (Soc. 37. 126) liegt Sied. zwischen  $861$  und  $954^\circ$ . Roscoe (Proc. R. Soc. 27. 426) ermittelte die D. in vier Bestimmungen zu 9,12 bis 9,72, statt berechnet für  $\text{PbCl}_2$  9,62; Dewar und Scott (P. A. [2] Beibl. 7. 149) fanden 239 statt berechnet 278 ( $278; 28,88 = 9,62$ ). Bei Luftzutritt tritt in Glühhitze theilweiser Zerfall ein; es entweicht etwas  $\text{PbCl}_2$  und Cl, zurück bleibt Bleioxychlorid (Döbereiner, Schw. 17. 255; Schultze, J. pr. [2] 21. 407).

Die spez. Wärme zwischen 0 und  $60^\circ$  unter dem S. ist nahezu konstant; von da ab wächst dieselbe, jedoch nach keinem einfachen Gesetze. Die mittlere spez. Wärme ist unter dem S. 0,0710, über dem S. 0,1035 (Ehrhardt, P. A. [2] 24. 215), 0,06512 (Louginine, A. ch. [5] 27. 398). Die Schmelzwärme ist 20,9 (Ehrhardt l. c.). Bildungswärme für 1 Aeq.  $\text{PbCl}_2$  aus Pb und  $\text{Cl}_2 = +42600$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920); für 1 Mol. 82770 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337); die Verdrängungswärme bei Ersatz von Br durch Cl im  $\text{PbBr}_2$  ist für 1 Aeq. 5200 cal. (Berthelot l. c.). Der Leitungswiderstand für den galvanischen Strom nimmt mit zunehmender T. ab (Buff, J. 1859. 39; Wiedemann, J. 1875. 109; Ayrton, Ch. N. 37. 247).

Von H wird  $\text{PbCl}_2$  schon unter seinem S. reduziert; geschmolzenes  $\text{PbCl}_2$  sehr rasch (Potilitzin, B. 1879. 2171). Wasserdampf bildet schon bei  $110^\circ$ , bei  $150^\circ$  reichlich HCl; beim S. des  $\text{PbCl}_2$  entweicht HCl in grosser Menge (Spring, B. 1885. 344). Durch Einleiten von Cl in ges. wässrige Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  scheidet sich in dem Masse, als Cl sich löst,  $\text{PbCl}_2$  aus; durch Verdünnung mit dem zwanzigfachen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich  $\text{PbO}_2$  aus; beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von überschüssigem  $\text{PbCl}_2$  in HCl entsteht eine roth gefärbte Flüss., aus der  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{PbO}_2$  fällt; wahrscheinlich enthält die Flüss.  $\text{PbCl}_4$  (Ditte, C. r. 91. 765; vergl. auch Sobrero und Selmi, A. ch. [3]



29. 161; Nicklès l. c. [4] 10. 323).  $\text{NaClO}$  zersetzt  $\text{PbCl}_2$  in Lsg. in  $\text{Cl}$  und  $\text{PbO}_2$  (Balard); die gleiche Wirkung hat  $\text{Cl}$  in wässriger Lsg. (Millon, C. r. 28. 42).  $\text{Br}$  vermag durch seine Masse  $\text{PbCl}_2$  zu zersetzen; sind  $\text{Br}_2$  auf  $\text{PbCl}_2$  vorhanden, so werden bei 400 bis 450° 12,43%  $\text{PbCl}_2$  zersetzt; durch  $\text{Br}_{51}$  auf  $\text{PbCl}_2$  dagegen 58,46% (Potilitzin, Bl. [2] 38. 258). Beim Schmelzen mit  $\text{S}$  gibt es zum Theil  $\text{PbS}$  (Vogel), mit  $\text{N}$  auf 400 bis 500° erh., gibt es einen langsamen Strom  $\text{Cl}$  (Spring l. c.).

$\text{PH}_3$  gibt bei mässigem Erwärmen  $\text{HCl}$ ,  $\text{P}$  und Metall (H. Rose, P. A. 24. 334). Die von Göbel (J. pr. [1] 6. 388) angeblich beobachtete Reduktion zu Metall durch Glühen in  $\text{CO}$  findet nach Bloxam (Ch. N. 52. 183) nicht statt;  $\text{CO}_2$  wirkt bei 400 bis 500° zersetzend (Spring l. c.).

$\text{PbCl}_2$  ist in 135 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 12,5° (Bischof), in 105,2 Thln. von 16,5° (Bell, Ch. N. 16. 69), in weniger kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die Lösungswärme beträgt nach Berthelot (C. r. 77. 24) —8000 cal., nach Thomsen (Thermochem. Unters. 3. 337) nur —6800 cal.

Von kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , das  $\text{HCl}$  enthält, bedarf es 1636 Thle. zur Lsg.; es wird deshalb aus wässriger Lsg. durch  $\text{HCl}$  gefällt (H. Rose); konz.  $\text{HCl}$  löst es reichlich, die Lsg. wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt (Gmelin). Ditte (C. r. 92. 718) hat über Löslichkeit in  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  folgende Tabelle gegeben:

HCl in 100 Thln. $\text{H}_2\text{O}$	Menge des in 1000 Gewichtstheilen Flüss. gelösten $\text{PbCl}_2$				
	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°
0,0	8,0	11,8	17,0	21,0	31,0
5,6	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
10,0	1,2	1,4	3,2	5,5	12,0
18,0	2,4	4,8	7,2	9,8	19,8
21,9	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
31,5	11,9	14,1	19,0	24,0	38,0
46,0	29,8	30,0 (bei 17°)	—	—	—

Die ungleiche Löslichkeit ist in der vorübergehenden Existenz einer Verbindung mit  $\text{HCl}$  begründet (siehe auch Berthelot, C. r. 91. 1024). In  $\text{HCl}$ , die 0,5 Aeq. pro Liter enthält, lösen sich 0,880 g bei 11°, gegen 8,0 g in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  (André, C. r. 97. 1302). Engel (Bl. [3] 1. 694) drückt die Löslichkeit des  $\text{PbCl}_2$  in Tausendstel-Aeq., die in 10 ccm ges. Lsg. enthalten sind, in folgender Tabelle aus:

HCl	$\text{PbCl}_2$	HCl	$\text{PbCl}_2$	HCl	$\text{PbCl}_2$
0	0,420	2,3	0,099	29,5	0,100
0,35	0,220	3,4	0,090	46,7	0,209
0,675	0,125	4,5	0,080	73,0	0,950
1,125	0,110	5,8	0,072	96,0	1,900
1,5	0,103	11,7	0,088	111,5	3,010

Obwohl eine Bildung von Doppelsalzen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  nicht nachweisbar ist, ist die Löslichkeit in Lsgn. von  $\text{HgCl}_2$  auffallend grösser, als die in  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Formanek (Ch. C. 1887. 270; Ausz. aus Listy chem. 11. 87) beträgt dieselbe in Lsgn. von:

$\text{HgCl}_2$ in 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$	gelöstes $\text{PbCl}_2$	auf 100 $\text{HgCl}_2$ berechnet
4 g	1,8972	23,37
2 „	1,4874	26,04
1 „	1,2272	26,00
0,500 g	1,0808	22,68
0,250 „	1,0192	20,00
0,125 „	0,9926	18,08

Die Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in konz.  $\text{HCl}$  wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht gefällt, nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  dagegen sofort (Wackenroder).  $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löst es ziemlich reichlich (Herschel). Auch Glycerin löst  $\text{PbCl}_2$ ; reines Glycerin 1,995%, 50%iges (der Rest  $\text{H}_2\text{O}$ ) 1,320%, 25%iges 1,036%, 12,5%iges 0,91% (Piesse, Soc. [2] 12. 505).

**Kolloidales  $\text{PbCl}_2$ .** Durch Mischen der Lsgn. von 379 g Bleizucker und 117 g  $\text{NaCl}$  in je 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher T. entsteht ein schleimiger, fadenziehender Niederschlag, der aus gelatinösem, kolloidalem  $\text{PbCl}_2$  neben etwas kryst.  $\text{PbCl}_2$  besteht. Dasselbe ist einige Tage beständig, geht allmählich in kryst.  $\text{PbCl}_2$  über; seine Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  liefert beim Erkalten sofort kryst.  $\text{PbCl}_2$ . Die gelatinöse Form des  $\text{PbCl}_2$  entsteht nur aus Pb-Salzen mit organischen Säuren, nicht aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , um so schwieriger, je verdünnter die Lsgn. sind (van der Velde, Ch. Z. 17. 1908).

**Bleioxychloride, Basische Bleichloride.  $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$**  entsteht nach Becquerel (C. r. 34. 29) durch langsame galvanische Wirkung in mikroskopischen Kryst.; nach Vauquelin auch beim Glühen von 4 Thln.  $\text{PbCl}_2$  mit 1 Thl. Glätte als geschmolzene, blätterige, perlgraue Masse, die beim Verreiben mit  $\text{H}_2\text{O}$  voluminös aufschwillt.

$2\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach André (C. r. 96. 435, 1502) durch Eingiessen der Mutterlauge des Doppelsalzes  $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und Erhitzen des entstehenden Niederschlages mit der Flüss. durch 5 Stunden auf  $200^\circ$ ; feine glänzende Nadeln.

$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  findet sich natürlich als Matlockit in durchscheinenden bis durchsichtigen, gelblichgrünen, tetragonalen Tafeln; SG. 7,21 (Greg. Phil. Mag. [4] 2. 120). Bildet sich beim Glühen von  $\text{PbCl}_2$  an der Luft, bis keine Dämpfe mehr entweichen; auch beim Zusammenschmelzen von gleichen Mol.  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbCO}_3$  unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  (Döbereiner); beim Eingiessen einer Lsg. von  $\text{PbO}$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einen grossen Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{O}$  als weisser Niederschlag (André l. c.). Gepulvertes kryst.  $\text{PbCl}_2$  gibt mit ziemlich konz. Lsg. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zusammengestellt unter Freiwerden von Essigsäure ein weisses Pulver, das nach dem Trocknen 2 bis 2,5%  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, bei stärkerem Erhitzen unter Verlust desselben zu einer dunkelgelben Flüss. schmilzt, die weiss erstarrt (Brandes, A. 10. 273).



Die Bildungswärme aus  $\text{PbO}$  und  $\text{PbCl}_2$  beträgt  $+6520$  cal. (André, C. r. 97. 1302). Mit Wasserdampf entwickelt es bei  $140$  bis  $200^\circ$   $\text{HCl}$  (Spring, B. 1885. 344).

$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht bei der Zersetzung der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Doppelsalze des  $\text{PbCl}_2$  durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  in Form eines amorphen, weissen Niederschlages; durch Erhitzen von  $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre auf  $200^\circ$  bilden sich schöne weisse Nadeln von  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (André l. c.). Auch beim Kochen von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  auf dem Sandbade (Wood und Borden, Ch. N. 52. 43), oder bei Zersetzung einer heissen Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  mit dem gleichen Vol. Kalkwasser (Pattinson, G. 1849. 366) als glänzend weisser Niederschlag.

$\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$  findet sich natürlich als Mendipit in rhombischen Kryst. vom SG. 7,077. Entsteht nach Ditté (C. r. 94. 1180) durch Zusatz von  $\text{KOH}$  zu in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtem  $\text{PbCl}_2$ , wobei anfangs die alkalische Reaktion trotz wiederholtem Zufügen kleiner Mengen  $\text{KOH}$  stets nach wenigen Augenblicken verschwindet; das  $\text{PbCl}_2$  färbt sich dabei schwach gelb, vermehrt sein Vol. und verwandelt sich schliesslich in eine die ganze Flüss. erfüllende weisse Masse; von da ab bleibt die alkalische Reaktion der Flüss. bestehen. Durchscheinende, strahlenförmig vereinigte Nadeln; in verd. Lsgn. (ca. 10%) von Alkalien ohne Veränderung lösl. Durch concentrirtere  $\text{KOH}$ -Lsg. färbt sich die Substanz grau und geht schliesslich in Blättchen von  $\text{PbO}$  über. Am Lichte wird sie oberflächlich braunroth; überschüssiges  $\text{KOH}$  zerstört die Färbung unter Bildung von  $\text{PbO}$ .

Die Bildungswärme aus  $2\text{PbO}$  und  $\text{PbCl}_2$  beträgt  $+9240$  cal. (André, C. r. 97. 1302). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  entwickelt es bei  $312$  bis  $335^\circ$   $\text{HCl}$  (Spring, B. 1885. 344).

$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO}$  entsteht nach Döbereiner durch Zusammenschmelzen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbO}$  in der Formel entsprechenden Mengen; auch aus dem folgenden wasserhaltigen Salze durch Erhitzen. Grüngelbe Masse von blättriger Struktur; als Pulver blassgelb. Bildungswärme beträgt aus  $3\text{PbO}$  und  $\text{PbCl}_2$   $+10600$  cal. (André, C. r. 97. 1302). In Wasserdampf entwickelt es bei  $420$  bis  $450^\circ$   $\text{HCl}$  (Spring l. c.).

$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich nach Wood und Borden (Ch. N. 52. 43) durch Erhitzen von  $\text{PbCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  auf dem Wasserbade; nach Voigt (Ch. Z. 13. 695) beim Kochen von  $\text{PbO}$  mit konz. Lsgn. von  $\text{MgCl}_2$ , wobei es mit zunehmender T. und Konzentration sich auflöst; aus dem Filtr. fällt kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  fast alles in Lsg. gegangene Oxychlorid; bei  $130^\circ$  verliert es  $\text{H}_2\text{O}$ , wird gelb, beim Abkühlen wieder weiss.

$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Eingiessen der Mutterlauge von  $2\text{PbO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (siehe dieses) in kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  als reichlicher, amorpher Niederschlag (André, C. r. 104. 359).

$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Berzelius durch Zersetzung von  $\text{PbCl}_2$  mit wässerigen Alkalien, besonders  $\text{NH}_3$ ; beim Fällen von Bleiacetatls. mit  $\text{NaCl}$  (Berzelius); beim Zersetzen von  $\text{NaCl}$ -Lsg. mit  $\text{PbO}$  (Scheele), wobei nach Vauquelin (Scher. J. 4. 51) auf 1 Thl.  $\text{NaCl}$  7 Thle.  $\text{PbO}$  erforderlich sind. Wird das Gemenge mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem dünnen Brei angemacht, so wird es weiss, verdickt sich unter Aufquellen des  $\text{PbO}$ , und nach einigen Tagen enthält das

Filtr. nur NaOH, kein NaCl. Nach Anthon (Rep. 77. 105) ist die Zersetzung selbst bei 10 Thln. PbO auf 1 Thl. NaCl stets unvollständig.

Weisse, lockere Masse; verliert beim Erhitzen  $H_2O$ ; gibt an Säuren PbO ab, indess  $PbCl_2$  zurückbleibt; fast unlösl. in  $H_2O$ , wösl. in NaOH-Lsg. (Vauquelin l. c.).

$PbCl_2 \cdot 5PbO$  ist durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen als pomeranzengelbe Masse erhalten worden (Döbereiner); gibt in Wasserdampf erst in der höchsten T. HCl (Spring l. c.).

Die von Cross und Suguira (Soc. 33. 405) durch Einwirkung von Cl und Luft auf PbO in höherer T. erhaltenen Oxychloride  $Pb_{12}Cl_{21}O_4$ ,  $Pb_8Cl_{16}O$  und  $Pb_4Cl_8O$  sind offenbar unrein gewesen, wahrscheinlich auch fehlerhaft analysirt.

Das unter dem Namen Kasseler Gelb bekannte Handelsprodukt, bereitet durch Schmelzen von 1 Thl.  $NH_4Cl$  und ca. 10 Thln. Massicot, Mennige oder Bleiweiss, ist kein einheitlicher Körper; enthält ungefähr  $PbCl_2 \cdot 7PbO$ , auch etwas metallisches Pb, das in Folge Reduktion durch frei gewordenen  $NH_3$  entsteht. Farbe schön gelb, blätterig-strahlig-kryst.; findet Anwendung als Malerfarbe.

**Bleichloriddoppelsalze.** Durch Zusammenschmelzen von  $PbCl_2$  mit KCl und NaCl entstehen homogene Kryst., gleichgültig ob von 18  $PbCl_2$  abwärts bis 2  $PbCl_2$  und KCl, NaCl von 2 KCl aufwärts bis 18 KCl angewendet werden. Dabei tritt stets Erniedrigung des S. ein, wie bei Legirungen, auch gewöhnlich Verminderung des SG. Bei Mischkryst. von  $PbCl_2$  und KCl werden sowohl reguläre Formen, wie die des KCl, als auch rhombische, wie die des  $PbCl_2$ , beobachtet; beide Salze sind nach Brügelmann (Kryst. Beobacht. u. Folgerungen, Leipzig 1884; auch B. 1884. 2359) als isodimorph anzusehen. Auf nassem Wege dargestelltes  $PbCl_2 \cdot KCl$  bildet weisse Nadeln; in Lsg. kann es, wie alle Bleihalogenverbindungen, nur bei Gegenwart von überschüssigem KCl bestehen; der Ueberschuss der Alkaliverbindung muss um so grösser sein, je kleiner das AG. des Halogens ist (Herty, Am. Soc. 14. 107). Durch Vereinigung der beiden Salze in wechselnden Verhältnissen erhielt Wells (Z. anorg. Ch. 3. 195; Sill. [3] 45. 121) die Salze  $3(PbCl_2 \cdot KCl) + H_2O$  als grosse, glänzende Prismen, die das  $H_2O$  erst bei ca.  $200^\circ$  verlieren, und  $2PbCl_2 \cdot KCl$  als weisse Prismen, deren Formen von denen des anderen Salzes verschieden sind. Ein  $PbCl_2$  und NaCl enthaltender, in Tetraëdern kryst. Körper wurde von Becquerel auf galvanischem Wege dargestellt.

**$PbCl_2$  mit  $NH_3$ .**  $PbCl_2$  absorbirt allmählich 9,31%  $NH_3$  unter Aufschwellen; für  $2PbCl_2 \cdot 3NH_3$  berechnet 9,18%  $NH_3$  (Rose, P. A. 20. 157).

$2PbCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 3H_2O$  scheidet sich beim Konzentriren der Mutterlauge von  $PbCl_2 \cdot PbO \cdot H_2O$  (siehe dieses) in kleinen, glänzenden Blättchen ab (André, C. r. 96. 435, 1502).

$2PbCl_2 \cdot 9NH_4Cl \cdot 2,5H_2O$  bildet sich beim Auflösen entsprechender Mengen  $PbCl_2$  in heiss ges. Lsg. von  $NH_4Cl$  und scheidet sich beim Erkalten als reichlicher Niederschlag in Form von Blättchen ab (André l. c.).

$2PbCl_2 \cdot 11NH_4Cl \cdot 3,5H_2O$  bildet sich wie das vorstehende unter Anwendung von 400 Thln. Lsg. von  $NH_4Cl$  (gleiche Theile  $NH_4Cl$



und  $\text{H}_2\text{O}$ ) und ca. 90 Thln.  $\text{PbCl}_2$ ; perlmutterglänzende Blättchen (André l. c.).

$\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer in niedrigerer T. als Kochhitze bereiteten Lsg. von  $\text{PbO}$  in einer aus gleichen Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bereiteten Lsg. nach dem Dekantiren von dem ungelöst gebliebenen  $\text{PbO}$  als kryst. Körper ab (André l. c.).

$\text{PbCl}_2 \cdot 9\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Sättigen einer kalt ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. mit  $\text{PbCl}_2$  in der Kochhitze und fällt beim Abkühlen als krystallin. Niederschlag aus (André l. c.).

$\text{PbCl}_2 \cdot 10\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch längeres Erhitzen der Lsg. des folgenden Salzes als kryst. Körper (André l. c.).

$\text{PbCl}_2 \cdot 18\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von 50 g  $\text{PbO}$  in einer Lsg. von 200 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 400 g  $\text{H}_2\text{O}$  als sehr harter, festhaftender Niederschlag (André l. c.).

Die von André beschriebenen Doppelsalze existiren nach Randall (Am. 15. 494) sämmtlich nicht; aus Lsgn. von 2 bis 10 g  $\text{PbCl}_2$  in 250 ccm kalt ges. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kryst.  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  und aus kalt ges. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die bei  $100^\circ$  mit  $\text{PbCl}_2$  ges. wird,  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; die von André beschriebenen Salze werden als Gemenge bezeichnet. Wells und Johnston (Z. anorg. Ch. 4. 117) erklären gleichfalls die Salze André's für nicht existirend, dafür erhielten sie durch Lösen von  $\text{PbCl}_2$  in heisser, konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Abkühlen  $3(\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}) + \text{H}_2\text{O}$  und unter verschiedenen Bedingungen farblose Prismen von  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ .

$\text{PbCl}_2 + \text{BaCl}_2$ , von Becquerel auf galvanischem Wege in seideglänzenden Kryst. dargestellt.

$\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Auflösen von trockenem  $\text{PbCl}_2$  in heisser konz. Lsg. von  $\text{MgCl}_2$ ; statt reiner  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. kann die bei Verarbeitung von Carnallit auf  $\text{KCl}$  resultirende sogen. Endlaug mit 31 bis 32%  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{KCl}$  benutzt werden. Beim Erkalten kryst. tetragonale (oder hexagonale) glasglänzende, sehr hygroskopische Blättchen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  sofort in lösl.  $\text{MgCl}_2$  und unlösl.  $\text{PbCl}_2$  gespalten werden. Trockener  $\text{H}_2\text{S}$  verändert das Salz nicht, feuchter schwärzt es schnell,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  sofort; das bei  $200^\circ$  getrocknete Salz erh. sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausserordentlich stark. Eine analoge Verbindung scheint auch mit  $\text{CaCl}_2$  zu existiren; kryst. in Blättchen (Rob. Otto und Drewes, A. P. 228. 495).

### Bleihyperchlorid.

#### Bleisuperchlorid.



**Bildung.** Stark abgekühlte  $\text{HCl}$  löst  $\text{PbO}_2$  allmählich zur gelben Flüss., die mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{PbO}_2$  gibt (Millon, J. Pharm. [3] 18. 299). Nach Rivot, Beudant und Daguin (A. Min. [5] 4. 239) entsteht eine rosenrothe Lsg., aus der Alkalien  $\text{PbO}_2$  fällen. Die  $\text{HCl}$ -Lsg. entwickelt allmählich bei gewöhnlicher T., sofort beim Erhitzen  $\text{Cl}$ , und dabei scheidet sich krystallin.  $\text{PbCl}_2$  ab (Fisher, Soc. 35. 282;

Nikoljukin, B. 1885. 370); die Lsg. enthält Pb und Cl im Verhältnisse von 1:4 At. (Fisher); gibt mit konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine unlösl. Verbindung, die sich erst bei  $120^\circ$  zersetzt und Pb und Cl gleichfalls entsprechend  $\text{PbCl}_4$  enthält (Nikoljukin l. c.). Trockenes  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$  wirken nicht auf einander (Fisher l. c.).

Zur Darstellung von  $\text{PbCl}_4$  wird 1 Thl. reines  $\text{PbCl}_2$  in 20 Thln. starker HCl bei  $10$  bis  $15^\circ$  mit Cl ges., nach erfolgter Lsg. die für  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  berechnete Menge dieses Salzes in der zehnfachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst zugefügt; nach einiger Zeit scheiden sich Kryst. von  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  ab, die beim Eintragen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich spalten.  $\text{PbCl}_4$  erstarrt bei ca.  $-15^\circ$ , hat SG. 3,18 bei  $0^\circ$ ; gibt mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  ein sehr zersetzliches Hydrat, zerfällt mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{PbO}_2$  und HCl; mit HCl verbindet es sich wahrscheinlich zu  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Im Cl-Strome ist es bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  theilweise destillirbar; bei T. über  $105^\circ$  erfolgt unter Explosion Zersetzung in  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$  (Friedrich, B. 26. 1434; M. 14. 505).

Aus Bleitetraphenyl  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  bildet sich bei Einwirkung von HCl im geschlossenen Rohre bei  $230^\circ$  Benzol und  $\text{PbCl}_4$ , das sofort zerfällt und chlorirend wirkt; der Prozess verläuft nach:  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_4 + 4\text{C}_6\text{H}_6$ ;  $\text{PbCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{PbCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl} + 2\text{HCl}$  (Polis, B. 1887. 716).

**Bleihyperchloriddoppelsalze.** Sobrero und Selmi (A. ch. [3] 29. 161) hatten ein nur in Lsg. existirendes, angeblich nach:  $\text{PbCl}_4 \cdot 9\text{NaCl}$  zusammengesetztes Salz, Nicklès (A. ch. [4] 10. 323) ein solches  $\text{PbCl}_4 \cdot 16\text{CaCl}_2$  durch Einwirkung von kalter HCl auf  $\text{PbO}_2$  bei Gegenwart der entsprechenden Chloride erhalten; durch Erhitzen von  $\text{PbO}_2$  mit HCl und Chloriden im geschlossenen Rohre entstehen solche Salze nach Nikoljukin (l. c.) thatsächlich.

$\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$  entsteht durch Einleiten von Cl in konz. Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  und KCl in HCl und Zusatz einer mit Cl ges. Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in HCl bei  $0^\circ$ ; gelbe Kryst.; lässt sich mit Cl-haltiger HCl ohne Zersetzung auswaschen; luftbeständig; im Capillarrohre bei  $190^\circ$  zersetzlich; mit  $\text{H}_2\text{O}$  tritt Zersetzung ein nach:  $\text{PbCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{HCl}$  und  $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; die zweite Reaktion ist abhängig von der Verdünnung und T. (Wells, Z. anorg. Ch. 4. 335).

Das analoge Na-Salz ist nicht darstellbar, wohl aber die Salze mit Rb und Cs (Wells l. c.).

$\text{PbCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  bildet sich durch Sättigen einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{PbCl}_2$  in 20 Thln. starker HCl mit Cl bei  $10$  bis  $15^\circ$  und Zufügen der für  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  berechneten Menge dieses Salzes in der zehnfachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach einiger Zeit scheiden sich reguläre Kryst. des Doppelsalzes ab (Friedrich l. c.). Auch durch Lösen von  $\text{PbO}_2$  in wenig verd. HCl bei  $0^\circ$ , Filtriren der Lsg. durch Asbest und Zusatz einer kalten, konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in verd. HCl; gelbe Kryst. (Wells l. c.). Verhalten wie das des K-Salzes (Wells l. c.); in konz. HCl zur klaren Flüss. lösl.; beim Erwärmen derselben entweicht Cl; beim Eintragen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet sich  $\text{PbCl}_4$  (s. d.) ab; konz. kalte  $\text{HNO}_3$  löst es ohne Veränderung (Friedrich l. c.). Im Capillarrohre tritt bei  $225^\circ$  Zersetzung ein (Wells l. c.).

Ein anderes Doppelsalz  $2\text{PbCl}_4 \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl}$ , das Classen und



Zahorski (Z. anorg. Ch. 4. 100) beschrieben, ist nur mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unreinigtes  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Friedrich l. c.) Das Doppelsalz mit  $\text{CaCl}_2$  (Nicklès) konnte Wells nicht erhalten. Mit Chinolin gibt  $\text{PbCl}_4$  das Doppelsalz  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ , mit Pyridin angeblich  $2\text{PbCl}_4 \cdot 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  (Classen und Zahorski l. c.).

**Bleichlorit**  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ ; MG. 340,97; 100 Thle. enthalten 65,21  $\text{PbO}$ , 34,79  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ . Bildung. Bei der Fällung von  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ , der im Ueberschuss ist, oder von fast neutraler Lsg. von  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Schiel, A. 109. 317). Ueberschuss von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ist zu vermeiden, da er lösend wirkt.

Eigenschaften. Schwefelgelbe Krystallschuppen, besonders gross aus 50 bis 60° warmer Lsg. von  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$  (Millon, A. ch. [3] 7. 327; Schiel l. c.). Zersetzt sich unter Explosion bei 126° (Millon); bei 100° (Schiel); entzündet Schwefelblumen beim Zusammenreiben; auch schon beim Liegen werden Gemenge von  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$  und S oder  $\text{SbS}_3$  unter Explosion zersetzt. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  bildet sich anfangs  $\text{PbS}$ , weiterhin entsteht  $\text{PbSO}_4$ ; mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt sich  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  (Millon). Aus der Mutterlauge kryst. nach einiger Zeit ein Doppelsalz mit  $\text{PbCl}_2$ , das kleine, schwach gelbe Kryst., ziemlich schwerlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , darstellt. Ihre Zusammensetzung schwankt zwischen  $6\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 4\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  und  $2\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{PbCl}_2$  (Schiel l. c.).

**Bleichlorat**  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ ; MG. 372,89; 100 Thle. enthalten 59,63  $\text{PbO}$ , 40,37  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ . Entsteht beim Auflösen von  $\text{PbO}$  in wässriger Lsg. von  $\text{HClO}_3$ . Weisse, glänzende Blättchen von süss-herbem Geschmack, die nicht auf Lackmus reagiren (Vauquelin, A. ch. 95. 127). Beim Krystallisiren aus heisser Lsg. bilden sich Säulen, die an der Luft matt und undurchsichtig werden (Wächter, J. pr. 30. 321); die Kryst. sind monoklin, mit dem Ba-Salz isomorph (Marignac, J. 1855. 398); zerfliesslich an der Luft; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. Bei 150° verlieren sie das Krystallwasser; bei 230° tritt plötzlich Zersetzung in  $\text{Cl}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  ein; mit brennbaren Körpern detonirt das Salz durch Schlag wie  $\text{KClO}_3$  (Wächter l. c.); durch Natriumamalgam wird es nicht reduziert, durch Zn allein nur theilweise, durch Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig (Tommasi, Mon. scient. [3] 8. 829).

**Bleiperchlorat**  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von  $\text{PbCO}_3$  in wässriger  $\text{HClO}_4$  als äusserst lösl. Nadeln (Marignac l. c.); hält das Krystallwasser im Vakuum, auch bei 100° zurück (Roscoe, A. 121. 356).

**$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Beim Kochen einer Lsg. des vorigen Salzes mit viel überschüssigem  $\text{PbCO}_3$  werden beim Verdunsten der filtr. Lsg. undeutliche, matte Kryst. erhalten, die sich durch  $\text{H}_2\text{O}$  in dieses basische Salz und einen in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. weissen Rückstand, der wahrscheinlich ein viel basischeres Salz enthält, zerlegen lassen (Serullas, A. ch. 46. 306; Marignac l. c.). Bei weniger grossem Ueberschuss von  $\text{PbCO}_3$  oder beim Verdunsten der Lsg., aus der die matten Kryst. anschiessen, erhält man zweierlei Kryst. von gleicher Zusammensetzung, die beide monoklin sind (Marignac). Beide Arten von Kryst. verlieren bei 100°

1 At.  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein Doppelsalz  $7[\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + 2\text{KClO}_4$  in kleinen, glänzenden, rhombischen Kryst. wurde einmal zufällig erhalten (Marignac, J. 1855. 400).

## Blei und Brom.

### Bleibromid.

$\text{PbBr}_2$ ; MG. 365,91; 100 Thle. enthalten 56,40 Pb, 43,60 Br.

**Bildung.** Aus PbO und HBr; mit Br-Wasser entsteht zugleich  $\text{PbO}_2$ ; auch durch Fälln eines Pb-Salzes mit KBr (Balard).

**Eigenschaften.** Gefälltes  $\text{PbBr}_2$  ist ein weisses Krystallpulver; durch Lösen in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in weissen, glänzenden Nadeln kryst. (Löwig). Durch Fälln von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  hat Lehmann (Z. Kryst. 10. 1) drei Modifikationen, zuerst Sphärokryst. als bräunliche Trübung, dann Nadeln, schliesslich sechseckige Tafeln erhalten: dieselben gehen von selbst eine in die andere über. Nach Hjortdahl (l. c. 3. 302) sind die aus Pb- und Br-haltigem Alk. gewonnenen schönen Kryst. den Messungen zufolge rhombisch. SG. nach scharfem Trocknen 6,6302 (Karsten), 6,611 bei  $17,5^\circ$  (Kremers); 6,572 für gefälltes  $\text{PbBr}_2$  bei  $19,2^\circ$  (Clarke, nach Bestimmungen von Keck, Am. 5. 240). Schmilzt in Glühhitze zur rothen Flüss. (Balard), bei ca.  $490^\circ$  (Ehrhardt, P. A. [2] 24. 215) und erstarrt, wenn die Luft abgehalten wird, zur weissen, hornartigen Masse (Löwig); beim Schmelzen unter Luftzutritt geht es in  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$  über, wobei sich wenig weisse Nebel bilden (Balard). Spez. Wärme zwischen 0 und  $60^\circ$  unter dem S. ist völlig konstant; über die obere Grenze hinaus wächst sie nach einem nicht einfachen Gesetze; um so rascher, je näher man dem S. kommt, steigt schliesslich bis auf den fünffachen Werth. Die mittlere spez. Wärme vor dem Erweichen ist 0,0534; die Schmelzwärme 12,34 (Ehrhardt l. c.). Die Bildungswärme aus Pb und Br ist für 1 Aeq. = +38500 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920), für 1 Mol. = +64450 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337). Die Verdrängungswärme bei der Bildung aus  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{Br}_2$  für 1 Aeq. = +11000 cal. (Berthelot l. c.). In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich, in heissem oder solchem, das HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  enthält, leichter löslich (Löwig). Die Lösungswärme in  $\text{H}_2\text{O}$  ist -10040 cal. (Thomsen l. c.). In HBr, 0,5 Aeq. pro Liter, lösen sich bei  $11^\circ$  1,25 g  $\text{PbBr}_2$ , in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  ungefähr 5 g (André, C. r. 97. 1302).

Durch H wird  $\text{PbBr}_2$  schon unter dem S. reduziert, geschmolzen viel rascher (Potilitzin, B. 1879. 2171). Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt ein Gemenge von Br und HBr; geschmolzenes  $\text{PbBr}_2$  wird nur durch kochende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt (Balard).  $\text{HNO}_3$  macht aus pulverigem  $\text{PbBr}_2$  Br frei. In kalter Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  langsam, in heisser Lsg. schnell löslich; ebenso in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Wittstein).

**$\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .** Setzt man zu einer Lsg. von  $\text{PbBr}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , die ca. 5 bis 6 g pro Liter enthält, HBr zu, so tritt Fällung ein; auf



weiteren Zusatz löst sich dieselbe auf, und in 1000 Thln. Flüss. sind auf 72% HBr 550 g  $\text{PbBr}_2$  gelöst; die Löslichkeit nimmt beim Erhitzen noch zu; beim Abkühlen der Lsg. scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadeln des Hydrates ab (Ditte, C. r. 92. 718).

**Bleioxybromide.**  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$  entsteht durch Glühen von  $\text{PbBr}_2$  an der Luft, bis sich keine Nebel mehr zeigen (Balard); aus  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbBr}_2$  durch Austreiben der  $\text{CO}_2$  (Löwig); durch Einwirkung von Bleiacetat auf  $\text{PbBr}_2$  unter Freiwerden von Essigsäure (Brandes, A. 10. 275). Gelber Körper (Balard); das nach Brandes dargestellte ist gelblich-weiss, nach dem Entwässern bei  $140^\circ$  gelblich. Beim Erhitzen wird es citronengelb, dann rothgelb, braunroth; beim Abkühlen wieder gelblich. Beim Schmelzen stösst es dicke weisse Nebel aus; erstarrt beim Erkalten zur gelbweissen, durchscheinenden, perlgänzenden Masse. Bei seiner Bildung aus  $\text{PbO}$  und  $\text{PbBr}_2$  werden +4000 cal. frei (André, C. r. 97. 1302). In der Hitze mit Cl zersetzt, gibt es 94,92%  $\text{PbCl}_2$ , berechnet 94,24 (Brandes).

$\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen der Mutterlaugen von  $\text{PbBr}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $200^\circ$ ; kryst. in feinen Nadeln.

$\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{PbBr}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (siehe dieses) durch Zersetzen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  als amorpher Niederschlag, der, mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre erh.,  $\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt und in

$\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sehr feine Krystallnadeln, übergeht (André, C. r. 96. 435, 1502).

Die von Cross und Sugaira (Soc. 33. 405) durch Einwirkung von Br und Luft oder Br allein auf  $\text{PbO}$  erhaltenen Oxybromide  $\text{Pb}_4\text{Br}_5\text{O}_2$  und  $\text{Pb}_7\text{Br}_{11}\text{O}_2$  können keine reinen Verbindungen gewesen sein.

**Bleibromidbromwasserstoff.**  $5\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Einleiten von HBr in  $\text{H}_2\text{O}$ , in dem ein Ueberschuss von  $\text{PbBr}_2$  suspendirt ist, unter Erhitzung; beim Abkühlen scheiden sich weisse Nadeln der Verbindung aus (vergl.  $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Ditte, C. r. 92. 718).

**Bleichlorobromid**  $\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br})$ , vielleicht  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbBr}_2$ , wurde von Iles (Ch. N. 43. 216) als Produkt in einem Hochofen gefunden. Weisse, zarte, dendritisch vereinigte Blättchen oder lange spitzige Nadeln; in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. unter milchiger Trübung, die auf Zusatz einiger Tropfen  $\text{HNO}_3$  schwindet; aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  kryst. feine Blättchen, auch grössere, gut ausgebildete Nadeln vom SG. 5,741; schmelzen zur rothen Flüss., die beim Erstarren gelbe, dann weisse Masse gibt; sehr beständig, wird nur bei wiederholtem Abdampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig zersetzt.

**Bleibromiddoppelsalze.**  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr}$  entsteht durch Lösen der entsprechenden Menge von  $\text{PbBr}_2$  in Lsg. von KBr als quadratische Blättchen von 4 bis 5 mm Diam.; wird bei Tageslicht schnell blassgrün, an der Sonne schmutzig braun (Wells, Sill. [3] 45. 121; Z. anorg. Ch. 3. 195).

$\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von  $\text{PbBr}_2$  in KBr in farblosen Kryst.; existirt in Lsg. nur bei Ueberschuss von KBr (Herty, Am. 14. 107); aus der Mutterlauge von  $3(\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  kryst. beim Stehen im Eisschranke prismatische Formen; das Salz gibt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ca. 66,6% seines  $\text{H}_2\text{O}$  ab (Wells l. c.). Entsteht auch aus  $\text{KBr}$ -Lsg.,

in welche neben  $\text{PbBr}_2$  wenig  $\text{PbJ}_2$  eingetragen wird; bei grösseren Mengen von  $\text{PbJ}_2$  ist ein Theil des  $\text{PbBr}_2$  durch  $\text{PbJ}_2$  ersetzt (Herty, Am. 15. 357).

$3(\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, farblose, rautenförmige Kryst.; verlieren das  $\text{H}_2\text{O}$  langsam bei  $100^\circ$  (Wells l. c.).

$\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$  kryst. aus konz. Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und überschüssigem  $\text{KBr}$  in kleinen Octaëdern; in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  unzersetzt lösl., durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Löwig).

$\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Prismen; verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  schon theilweise über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , leicht und vollständig bei  $200^\circ$  (Wells l. c.). Entsteht auch aus  $\text{KBr}$ -Lsg. beim Eintragen von  $\text{PbBr}_2$  und wenig  $\text{PbJ}_2$  (Herty l. c.).

$\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NaBr}$  wie das K-Salz; kryst. in Säulen; durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (Löwig); Na-Doppelsalz ist nicht darstellbar (Herty l. c.).

$7\text{PbBr}_2 \cdot 12\text{NH}_4\text{Br} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen von  $\text{PbBr}_2$  in Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; kleine, sich rasch trübende Krystallwarzen.

$\text{PbBr}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich durch Digeriren von  $\text{PbO}$  mit Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Br}$  als stark adhärende Krystallkrusten; entspricht der analogen  $\text{Cl}$ -Verbindung (André, C. r. 96. 435, 1502).

$2\text{PbBr}_2 \cdot 14\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Mutterlauge des ersten Salzes; weniger veränderlich an der Luft.

$\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{MgBr}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Eintragen von so viel  $\text{PbBr}_2$  in siedende  $\text{MgBr}_2$ -Lsg., als sich löst; die filtr. Lsg. gibt grosse, halbdurchsichtige, monokline Kryst., die durch  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. in die Komponenten zerlegt werden; in einer Atm. von  $\text{H}_2\text{S}$  unter Bildung von  $\text{PbS}$  zersetzt; in Essigsäure enthaltendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; das Krystallwasser entweicht zwischen 100 und  $104^\circ$  (Otto und Drewes, A. P. 229. 585).

**Bleihyperbromid.** Unter den für  $\text{PbCl}_4$ -Doppelverbindungen eingehaltenen Versuchsbedingungen konnte nur eine Verbindung  $\text{Pb}_2\text{K}_3\text{Br}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , auch  $2\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{KBr} \cdot \text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  geschrieben, in der Form von dunkelbraunen, festen, scharf begrenzten Prismen erhalten werden; diese schliessen etwas  $\text{KBr}$  ein, sind leichter zersetzlich als das entsprechende Jodid; kryst. mit diesem zusammen als ziemlich beständige, isomorphe Mischung  $\text{Pb}_2\text{K}_3(\text{Br}, \text{J})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in tetragonalen Prismen (Wells, Z. anorg. Ch. 4. 346). Aus Bleihyperchlorid-Chinolinchlorhydrat entsteht durch  $\text{KBr}$  das Doppelsalz  $\text{PbBr}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr}$  als zinnoberrother Körper (Classen und Zahorski, Z. anorg. Ch. 4. 100).

**Bleibromat**  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fällt aus konz.  $\text{Pb}$ -Lsgn. auf Zusatz von  $\text{HBrO}_3$  oder deren Salzen als weisses Pulver (Balard); durch Lösen von  $\text{PbCO}_3$  in erw. wässriger Lsg. von  $\text{HBrO}_3$  und Verdunsten der Lsg. entstehen kleine, glänzende, luftbeständige Kryst., die mit denen des  $\text{Sr}$ -Salzes isomorph sind (Rammelsberg). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht; bei  $180^\circ$  tritt Zersetzung ein, wobei  $\text{PbO}_2$  entsteht; lösl. in 75 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 52. 96).



## Blei und Jod.

## Bleijodid.

$\text{PbJ}_2$ ; MG. 459,47; 100 Thle. enthalten 44,92 Pb,  
55,08 J.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht bei der Einwirkung von HJ auf metallisches Pb und wird dabei kryst. erhalten (Deville, C. r. 42. 894). Durch Fällern eines lösl. Pb-Salzes mit wässerigem HJ, KJ,  $\text{FeJ}_2$  (Gay-Lussac); aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit KJ (Boullay, A. ch. 34. 366), mit  $\text{CaJ}_2$  (Hurant, J. Ph. [3] 15. 34). Bei Anwendung von Bleiacetat ist ein Ueberschuss desselben zu vermeiden, da sonst dem  $\text{PbJ}_2$  basisches Salz  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$  beigemengt ist (Inglis; Brandes, A. 10. 266); wird allmählich Bleiacetat zu KJ gegeben, so fällt zuerst pulveriges, später in gelben Blättchen sich ausscheidendes  $\text{PbJ}_2$ . Wird die 10%ige Lsg. von KJ mit sehr wenig Essigsäure versetzt, so fällt sofort krystallin.  $\text{PbJ}_2$ ; von mehr Essigsäure wird es gelöst und erst beim Neutralisiren mit  $\text{NH}_3$  oder KOH gefällt; je verdünnter die Lsgn., desto schönere Kryst. (Henry, J. Ph. 17. 267; Hopff, Kastn. 22. 71). Beim Fällern von KJ-Lsg. mit Essigsäure enthaltender Lsg. von Bleiacetat fällt  $\text{PbJ}_2$  grünlich oder dunkelblau, nicht gelb, und enthält freies J, das durch  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., KOH-Lsg. nicht entfernt werden kann (Girault, J. Ph. 27. 396). Bleiacetat, das mit Weinsäure und dann mit  $\text{NH}_3$  versetzt wird, gibt mit KJ keine Fällung (Jørgensen). Aus  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  entsteht es durch KJ im Ueberschuss (Campani, G. 1876. 461). Auf galvanischem Wege wird es kryst. erhalten, wenn zwei untern mit Thon geschlossene Cylinder, der eine mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , der andere mit KJ gefüllt, durch einen Pb-Draht verbunden, in eine leitende Flüss. getaucht werden (Becquerel).

**Eigenschaften.** Pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe, biegsame, sechsseitige Blättchen (Boullay, Denot); kurze Säulen (Inglis). SG. 6,0282 (Karsten), 6,07 (Schiff), 6,110 (Boullay), 6,384 (Filhol). Beim Erhitzen färbt es sich rothgelb, ziegelroth, zuletzt braunschwarz (Henry, Brandes). Schmilzt in höherer T., bei ca.  $375^\circ$  (Ehrhardt, P. A. [2] 24. 215),  $383^\circ$  (Rodwell, Proc. R. Soc. 32. 540) zur durchscheinenden, rothbraunen Flüss., die zur gelben Masse erstarrt (Gay-Lussac, Brandes); verdampft in starker Glühhitze (Davy); der Sied. liegt zwischen  $861$  und  $954^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 126). Die spez. Wärme zwischen 0 und  $60^\circ$  unter dem S. ist völlig konstant, nahe dem S. beträgt sie das Achtfache; die mittlere spez. Wärme unter dem S. = 0,0430, über dem S. = 0,0645; die Schmelzwärme ist 11,50 (Ehrhardt l. c.). Der kubische Ausdehnungskoeffizient für  $1^\circ$  zwischen 0 und  $205^\circ$  ist 0,00008317, zwischen 205 und  $253^\circ$  0,0006378, zwischen 253 und  $383^\circ$  (dem S.) 0,000180 (Rodwell, Proc. R. Soc. 32. 540). Die Bildungswärme aus Pb und  $\text{J}_2$  ist für 1 Aeq. = +26400 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920), für 1 Mol. = +39800 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337).

Durch Licht wird trockenes  $\text{PbJ}_2$  nicht verändert; feuchtes wird bei Luftzutritt in direktem Sonnenlichte sehr langsam unter Bildung von freiem J,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{PbCO}_3$  (Schmid, P. A. 127. 493), in höherer T., beim S., bei Luftzutritt unter Bildung von  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$  zersetzt (Brandes); durch Cl, Br in höherer T. zersetzt (Brandes); von HCl-Gas schon unter dem S. (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 200). Beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Fe, leichter noch mit Zn wird Pb abgeschieden (Berthémot, J. Ph. 13. 412); beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  wird es in  $\text{PbCO}_3$  und J-Metall zersetzt. Löst sich in kalter Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , reichlich in warmer, vermuthlich zu einem Doppelsalz (Völkel); in Lsgn. von  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Wittstein, Rep. 63. 331), in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Field, Soc. [2] 1. 28); von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wird es in  $\text{PbSO}_3$  und NaJ zersetzt (Michaelis und Koethe, B. 1873. 999); durch Kochen mit Ae. gibt es J an diesen ab neben sich bildendem Oxyjodid (Vogel, J. pr. 22. 148).  $\text{H}_2\text{O}$  löst bei  $20^\circ$  0,0017, bei  $27^\circ$  0,002, bei  $100^\circ$  0,0039 Thle.  $\text{PbJ}_2$  (Lassaigne, Berz. J. 12. 152); 1 Thl.  $\text{PbJ}_2$  braucht 1235 Thle. kaltes  $\text{H}_2\text{O}$ , 194 Thle. (Denot), 187 Thle. (Berthémot) von  $100^\circ$ ; Lsg. ist farblos; ferner lösl. in konz. Lsgn. von KJ, NaJ,  $\text{BaJ}_2$ ,  $\text{SrJ}_2$ ,  $\text{CaJ}_2$ ,  $\text{MgJ}_2$ , daraus durch  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig fällbar (Berthémot).

**Blaue Bleijodide.** Die von Durand (N. J. Ph. 2. 311), Jammes (l. c. 3. 256), Filhol (J. pr. [1] 35. 382) beschriebenen blauen Jodide zeigen keine konstante Zusammensetzung, sind auch keine J-reicheren Verbindungen; sie entstehen nur bei Gegenwart von Bleihydroxyd, das J auf seiner Oberfläche mit blauer oder violetter Farbe zu condensiren vermag (Ditte, C. r. 93. 64).

**Bleioxyjodide.** Basische Bleijodide.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$  entsteht durch Fällen von KJ mit grossem Ueberschusse von Bleiacetat und Auskochen des Niederschlags mit  $\text{H}_2\text{O}$  zur Entfernung des KJ (Brandes, A. 10. 269); wird statt neutralem Acetat basisches zur Fällung angewendet, so bildet sich auch etwas  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{PbO}$  (Brandes). Nach Wood und Borden (Ch. N. 52. 43) entsteht  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$  bei Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{PbJ}_2$  schon bei gewöhnlicher T.; beim Erhitzen der Flüss. entstehen Oxyjodide von wechselnder Zusammensetzung; indem jedoch das gebildete  $\text{PbO}$  wieder auf  $\text{NH}_4\text{J}$  wirkt, nähert sich die Zusammensetzung des Niederschlags wieder mehr der Formel  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$ . Blass citronengelber Niederschlag; nach Gregory (J. Ph. 18. 24) grüngelbe Nadeln; schmilzt zwischen  $300$  und  $350^\circ$ , zersetzt sich dabei unter Bildung weisser Nebel, von J-Dampf und Hinterlassung von nur wenig J enthaltendem  $\text{PbO}$  (Denot, J. Ph. 20. 1). Durch Cl wird es in  $\text{PbCl}_2$  übergeführt (Brandes); Essigsäure entzieht das  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbJ}_2$  dabei zurücklassend (Brandes; Denot l. c.).

$\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung von KJ-Lsg. auf Bleihydroxyd, auch aus  $\text{PbO}_2$  und KJ; kryst. (Ditte, C. r. 92. 1454).

$\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{J}_2$  bildet sich durch Lösen von 10 g J in 100 ccm absolutem Alk. und Zusatz einer Lsg. von 50 g kryst.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in 150 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 300 ccm absolutem Alk.; man lässt in gut verschlossener Flasche 14 bis 16 Stunden stehen, filtr. vom abgeschiedenen basischen Jodide ab und vermischt mit 1000 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ; der braunrothe



Niederschlag ist sofort mit kaltem  $H_2O$  zu waschen, an der Luft bis zum Verschwinden des Geruches nach J liegen zu lassen. Dunkelbräunlich-violettrothes Pulver, bei gewöhnlicher T. unverändert, verliert bei  $100^\circ$  langsam, bei  $200^\circ$  schnell J, lässt dabei  $PbJ_2 \cdot PbO$  als chromgelbes Pulver zurück; beim Kochen mit  $H_2O$  entweicht J unter Bildung von in  $H_2O$  unlösl.  $PbJ_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ ; in absolutem Alk. ist die Verbindung nur sehr wenig lösl.; da aber der Alk. kein J entzieht, müssen die 3 At. J in chemischer Verbindung, nicht als Gemenge vorhanden sein (Gröger, M. 13. 510). Vergl. bei Bleihyperjodid.

**$PbJ_2 \cdot 2PbO$**  entsteht durch Füllen von basischem Bleiacetat mit KJ im Ueberschusse als  $H_2O$ -freie Verbindung (Denot l. c.); nach Kühn (A. P. [2] 50. 281) ist die Formel  $PbJ_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$ ; das  $H_2O$  entweicht bei  $100^\circ$ . Auch beim Kochen von  $PbO$  mit ges. Lsg. von  $PbJ_2$  bildet sich das wasserfreie Produkt (Kühn l. c.).

**$PbJ_2 \cdot 3PbO \cdot 2H_2O$**  fällt aus siedender Lsg. von  $PbJ_2$  mit überschüssigem  $NH_3$  als weisser, pulveriger Niederschlag (Kühn).

**$PbJ_2 \cdot 5PbO$**  bildet sich beim Füllen von sechsbasischem Bleiacetat mit überschüssigem KJ (Denot), auch beim Erhitzen von Bleiperjodat (Rammelsberg, P. A. 134. 523).

**$PbJ_2 \cdot 5PbO \cdot 7H_2O$**  entsteht aus  $PbJ_2 \cdot PbO \cdot 0,5H_2O$  bei Einwirkung von viel KOH als kryst. Körper (Ditte l. c.). Die von Cross und Suguira (Soc. 33. 405) durch Einwirkung von J und Luft auf  $PbO$  erhaltene Verbindung  $Pb_3J_2O_8$  könnte  $PbJ_2 \cdot 8PbO$  sein; eine andere Verbindung  $Pb_3J_4O_6$  ist sehr unwahrscheinlich.

**Bleijodiddoppelsalze.**  **$PbJ_2 \cdot PbCl_2$**  entsteht durch Lösen von  $PbJ_2$  in kochender  $HCl$ ; die rothgelbe Lsg. gibt beim Erkalten schwefelgelbe, durch  $H_2O$  zersetzliche Prismen (Labouré, J. Ph. [3] 4. 328; Dietzel, D. 190. 42). Auch durch Kochen von 1 Thl.  $PbCl_2$  mit 6 Thln. KJ oder  $NH_4J$  und 50 Thln.  $H_2O$  (Field, Ch. N. 67. 157).

**$PbJ_2 \cdot 2PbCl_2$**  kryst. aus der Lsg. von  $PbJ_2$  in heisser Lsg. von  $NH_4Cl$ , auch durch Zusatz von NaJ zur wässrigen Lsg. von  $PbCl_2$  in gelben Nadeln (Poggiale, J. pr. 35. 329).

Durch Einwirkung von Metallchloriden auf  $PbJ_2$  entstehen keine konstanten Verbindungen; entweder schwefelgelbe Nadeln, die zwischen  $PbJ_2 \cdot PbCl_2$  und  $PbCl_2$ , oder dunkler gelbe Nadeln, die zwischen  $PbJ_2 \cdot PbCl_2$  und  $PbJ_2$  liegen (Engelhardt, J. pr. 67. 293). Beim Kochen von 5 Thln.  $PbCl_2$  mit 1 Thl. KJ oder  $NH_4J$  und 250 Thln.  $H_2O$  erhielt Field (Ch. N. 67. 157) die Verbindungen  $PbJ_2 \cdot 3PbCl_2$  und  $PbJ_2 \cdot 5PbCl_2$ .

**$PbJ_2 \cdot PbCl_2 \cdot PbO$**  findet sich natürlich als Schwarzenbergit; Krystallform desselben siehe bei Bertrand (Bl. soc. minéral. de France 1881). Durch Füllen von konz. Lsg. von KJ und KCl mit wenig überschüssigem Bleiacetat, Lösen in  $H_2O$  und wenig Essigsäure und Abdampfen entstehen gut ausgebildete, grünlichgelbe Prismen (Dietzel l. c.).

**$PbJ_2 \cdot PbBr_2$** , auch  **$PbJ_2 \cdot 3PbBr_2$**  und  **$PbJ_2 \cdot 6PbBr_2$**  entstehen durch Vereinigung der beiden Komponenten in entsprechenden Verhältnissen; Näheres darüber nicht bekannt (Grissom und Thorpe, Am. 10. 226).

**$PbJ_2 \cdot HJ + 5H_2O$**  entsteht bei der Einwirkung von HJ und Luft auf fein vertheiltes Pb; auch durch Lösen von  $PbJ_2$  in HJ, schön kryst., leicht zersetzlich (Guyot, J. ch. méd. 12. 247; Lassaigue l. c. [2] 2).

247). Beim Sättigen von mit  $\text{H}_2\text{O}$  zum Brei angerührtem  $\text{PbJ}_2$  mit  $\text{HJ}$  entstehen diesem ähnliche, etwas heller gefärbte Kryst., die durch Wärme, auch viel  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{HJ}$  zerfallen (Berthelot, C. r. 91. 1024). Bildungswärme für  $\text{PbJ}_2 + \text{HJ (Gas)} + 5\text{H}_2\text{O (flüss.)} = 23300 \text{ cal.}$ , für  $5\text{H}_2\text{O (fest)} = 16100 \text{ cal.}$  (Berthelot, A. ch. [5] 23. 85); in konz. Lsg. von  $\text{HJ}$  soll  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{HJ} + 10\text{H}_2\text{O}$  anzunehmen sein (Ditte, C. r. 92. 718).

**$\text{PbJ}_2 \cdot \text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O}$ .** Zu einer Lsg. von 4 g  $\text{Pb(NO}_3)_2$  in 15 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  wird eine heisse Lsg. von 15 g  $\text{KJ}$  in 15 g  $\text{H}_2\text{O}$  zugefügt und unter Umrühren abkühlen gelassen; weisse, nadelförmige Kryst.; durch Erhitzen zersetzlich unter Zurücklassung von  $\text{PbJ}_2$  in der Form der ursprünglichen Kryst.; beim Abkühlen unter Rückbildung des Salzes wieder weiss werdend; verlieren das Krystallwasser bei gewöhnlicher T. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Herty, Am. 14. 107). Wells (Sill. [3] 45. 121; Z. anorg. Ch. 3. 195) erhielt es in gleicher Weise wie die entsprechenden Cl- und Br-Verbindungen als dünne, blassgelbe Nadeln mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das schon im Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgegeben wird. Das Salz enthält 2,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; ist von 144 bis  $203^\circ$  ohne Zersetzung in die Komponenten lösl.; in Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich unter  $144^\circ$   $\text{PbJ}_2$ , oberhalb  $203^\circ$   $\text{KJ}$  ab; S. des Doppelsalzes über  $203^\circ$ ; dabei noch  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig (Schreinemaker, O. 9. 57). Dieses Salz soll allein existiren; alle anderen von Boullay, Ditte und Berthemot beschriebenen Salze konnten nicht erhalten werden (Herty l. c.). Nach den letzten Angaben Schreinemaker's (O. 10. 467) ist der Krystallwassergehalt richtig  $2\text{H}_2\text{O}$ , nicht  $2,5\text{H}_2\text{O}$ ; entgegen seinen früheren Angaben besitzt das Salz keinen bestimmten S., zeigt auch als solches keine bestimmte Löslichkeit. Beim Lösen wechselnder Mengen von  $\text{PbBr}_2$  in Lsgn. von  $\text{KJ}$  verschiedener Konzentration entsteht nur das Salz  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; bei der Einwirkung von  $\text{KBr}$ -Lsg. auf  $\text{PbJ}_2$  bilden sich nadelförmige Kryst., die als isomorphe Gemische von  $\text{PbKBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  betrachtet werden; bei Anwendung verd.  $\text{KBr}$ -Lsg. tafelförmige Kryst. frei von Krystallwasser, die Gemische von  $\text{PbKBr}_3$ ,  $\text{PbKJ}_3$  und  $\text{PbBr}_2$  sind; mit zunehmendem J-Gehalt und abnehmendem Br-Gehalt bildet sich fast ausschliesslich  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Herty, Am. 15. 81).

**$\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$ ,** beim Lösen von  $\text{PbJ}_2$  in konz. Lsg. von  $\text{KJ}$ ; daraus in oft mehrere Centimeter langen Nadeln kryst. (Ditte, C. r. 92. 1341); auch bei Einwirkung von  $\text{KJ}$  und  $\text{CO}_2$  auf  $\text{PbO}_2$  unter Freiwerden von  $\text{J}$  (Ditte, C. r. 93. 64). In höherer T. unter Entweichen des  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt; weiterhin unter Verflüchtigung des  $\text{PbJ}_2$  schmelzend; absoluter Alk. entzieht den Kryst.  $\text{H}_2\text{O}$  und färbt sie gelb. Auch ein Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  soll existiren (Ditte).

**$3\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{KJ}$**  entsteht beim Kochen von 1 Thl. irgend eines Pb-Haloides mit 30 Thln.  $\text{KJ}$  und 75 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  in hellgelben Nadeln; je nach der Menge der einwirkenden Halogenverbindung resultiren andere Produkte, so  $\text{PbClJ}$ ,  $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$ ,  $5\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$  (Field, Ch. N. 67. 157).

**$3\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{KJ} + 6\text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus der Mutterlauge von  $\text{PbJ}_2 \cdot 5\text{KJ}$ ; daraus auch durch Alk. fällbar; durch Fällen von mässig konz. Lsg. von  $\text{KJ}$  mit  $\text{Pb(NO}_3)_2$  (Boullay, A. ch. 34. 366); beim Kochen von  $\text{PbJ}_2$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neben  $\text{PbCO}_3$  (Berthemot, J. Ph. 3. 311). Weisse,



seideglänzende Nadeln; luftbeständig; durch Erhitzen gelb werdend; zur rothen Flüss. schmelzend, zur gelben Masse erstarrend; durch  $H_2O$  zersetzt; nicht zersetzt durch kalten Alk., durch heissen wird KJ gelöst,  $PbJ_2$  bleibt zurück (Boullay l. c.).

$PbJ_2 \cdot 5KJ$  entsteht durch Eingiessen von  $Pb(NO_3)_2$  in überschüssige konz. Lsg. von KJ; seideglänzende, gelbliche Kryst. (Boullay).

$PbJ_2 \cdot NaJ$  bildet sich durch Zusatz von NaJ aus heisser Lsg. von  $PbJ_2$  (Poggiale, C. r. 20. 1180); auf galvanischem Wege (Becquerel); durch Eintragen von  $PbJ_2$  in ges. Lsg. von NaJ, Eindampfen und Abkühlen (Herty, Am. 14. 107); gelbe, glänzende Blätter (Poggiale); seideglänzende Nadeln (Becquerel); nadelförmige Kryst., sehr zerfliesslich, bei  $110^\circ$   $H_2O$ -frei, Krystallwasser nicht bestimmbar; durch  $H_2O$  und Erwärmen zersetzlich (Herty l. c.).

$PbJ_2 + 2NH_3$ , 100 Thle.  $PbJ_2$  absorbiren 7,19 Thle.  $NH_3$ ; für  $2NH_3$  berechnet 7,37; weisser Körper, unter  $H_2O$  anfangs unverändert, dann in  $NH_4J$ ,  $PbO$  und etwas  $PbJ_2$  zerfallend; gibt an der Luft fast alles  $NH_3$  ab (Rammelsberg, P. A. 48. 166); an der Luft haltbar, durch Erwärmen zersetzlich (Labouré, N. J. Ph. 4. 328).

$PbJ_2 \cdot 3NH_4Cl$  fällt aus konz. kochender Lsg. von KJ und  $NH_4Cl$  mit  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ; beim Lösen von  $PbJ_2$  mit kochender konz. Lsg. von  $NH_4Cl$  (Völkel, Behrens, P. A. 62. 152); kleine, gelbliche, seideglänzende Nadeln; mit  $H_2O$  zersetzlich.

$PbJ_2 \cdot 4NH_4Cl + 2H_2O$  entsteht aus der Mutterlauge von  $PbJ_2 \cdot 2PbCl_2$  beim Abdampfen; feine, seideglänzende, ästige Nadeln; an der Luft gelb werdend, mit  $H_2O$  zersetzlich (Poggiale, C. r. 20. 1180).

$PbJ_2$  und  $NH_4J$ . Durch überschüssiges  $NH_4J$  fällt aus  $Pb(NO_3)_2$  ein durch viel  $H_2O$  zersetzlicher, weisser Niederschlag (Boullay).

$3PbJ_2 \cdot 4NH_4J$  entsteht wie das analoge K-Salz beim Kochen von 1 Thl. irgend eines Pb-Haloides mit 30 Thln.  $NH_4J$  und 75 Thln.  $H_2O$ ; kryst. in hellgelben Nadeln; bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse ergeben sich dieselben Produkte wie bei KJ (Field l. c.).

$PbJ_2 \cdot 2MgJ_2 + 16H_2O$ , wie das analoge Cl-Salz beim Eintragen von  $PbJ_2$  in siedende, konz. Lsg. von  $MgCl_2$  erhalten; beim Erkalten scheiden sich gelbe, wahrscheinlich rhomboëdrische Kryst. aus; verliert bei  $140^\circ$  das Krystallwasser; bei  $150^\circ$  unter Abspaltung von J zersetzt; an der Luft unter Abscheidung von  $PbJ_2$  zerfliessend; durch  $H_2O$  in lösl.  $MgJ_2$  und unlösl.  $PbJ_2$  gespalten (R. Otto und Drewes, A. P. 229. 179).

**Bleihyperjodid.** Nach dem für  $PbCl_2 \cdot 2KCl$  eingehaltenen Verfahren konnte nur, wie bei  $PbBr_4$ , das Salz  $2PbJ_2 \cdot 3KJ \cdot J \cdot 4H_2O$  in glänzenden, schwarzen Prismen, verunreinigt mit wechselnden Mengen von KJ erhalten werden; es ist ziemlich beständig, gibt mit dem analogen Br-Salze isomorphe Gemische (Wells, Z. anorg. Ch. 4. 346). Bei der Einwirkung von KJ auf Bleihyperchlorid-Chinolinchlorhydrat bildet sich braunschwarzes  $PbJ_4 \cdot 2C_9H_7N \cdot HJ$  (Classen und Zahorski, Z. anorg. Ch. 4. 100). Vergl. J-haltiges Bleioxyjodid.

**Bleijodat**  $Pb(JO_3)_2$  fällt aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. durch Lsgn. von  $HJO_3$  oder deren lösl. Salzen sofort als weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen wasserfrei ist; in mässiger Glühhitze zerfällt es in J, O und

J-haltiges PbO (Pleischl, Schw. 45. 18; Rammelsberg, P. A. 44. 566). Mit konz. HCl entwickelt es Cl, daneben entstehen  $H_2O$ ,  $JCl_3$  und  $PbCl_2$  (Filhol); sehr wösl. in  $H_2O$  (Pleischl), schwierig in  $HNO_3$  (Rammelsberg).

**Bleiperjodat**  $Pb_3J_2O_{10} \cdot 2H_2O$  fällt aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. durch  $HNO_3$ -haltige Lsg. von  $Na_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$  oder wässrige Lsg. von  $NaJO_4$  als weisser Niederschlag, der in verd.  $HNO_3$  lösl., in wässriger Lsg. von  $HJO_4 \cdot H_2O$  unlösl. ist, durch verd.  $H_2SO_4$  zersetzt wird (Benckiser, A. 17. 254). Unter dem Mikroskop krystallin. (Langlois, A. ch. [3] 34. 257); wird bald gelblich (Lautsch, J. pr. 100. 65). Beim Trocknen im Vakuum gibt das Salz bei 120 bis 130° (Langlois), bei 140° (Lautsch) noch kein  $H_2O$  ab; färbt sich dabei röthlich, wird schwerer lösl. in  $HNO_3$ . Das  $H_2O$  wird erst bei T. abgegeben, bei denen Zersetzung eintritt; dabei erfolgt Bildung von  $PbJ_2 \cdot 5PbO$  (Rammelsberg, P. A. 134. 523).

## Blei und Fluor.

**Bleifluorid**  $PbF_2$ ; MG. 244,51; 100 Thle. enthalten 84,41 Pb, 15,59 Fl; bildet sich aus Bleihydroxyd oder  $PbCO_3$  durch Einwirkung von wässriger Lsg. von HF (Frémy, Berzelius, P. A. 1. 311). Durch Fällen von Pb-Lsgn. mit lösl. Fl-Metallen entstehen Kryst., die Fl-Metalle beigemengt enthalten (Frémy). Weisses, krystallin. (Frémy), amorphes (Scheele) Pulver; SG. 8,241 (Schröder, Dichtemess. Heidelberg 1873); leicht schmelzbar, zur gelben Masse erstarrend (Berzelius); beim Erhitzen bei Luftausschluss, auch im O beständig, zerfällt es bei Zutritt von feuchter Luft oder Wasserdampf unter Bildung von HF und basischem Salz (Frémy). Mit S in Glasgefässen bei Luftzutritt erh., gibt es  $PbS$ ,  $SO_2$  und  $SiF_4$  (Unverdorben); bis 140° sind S und  $PbF_2$  ohne Wirkung auf einander (Pfaundler, A. W. 46. 2. Abth. 258);  $NH_3$  verwandelt es in basisches Fluorid; konz.  $H_2SO_4$  zersetzt es schon bei gewöhnlicher T. (Gay-Lussac und Thénard). Wösl. in  $H_2O$ , ebenso in wässriger HF (Berzelius); etwas löslicher in HCl und  $HNO_3$  (Gay-Lussac und Thénard). Die Bildungswärme aus  $Pb(OH)_2 + 2HF = +48600$  cal. (Guntz, C. r. 98. 303). Ueber basisches  $PbF_2$  siehe Berzelius (l. c.); Analyse fehlt.

**$PbF_2 \cdot PbCl_2$**  entsteht durch Fällen von NaFl-Lsg. mit Lsg. von  $PbCl_2$ , auch von Lsg. von NaFl und NaCl mit Bleiacetat. Weisses Pulver, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbar; wösl. in  $H_2O$ ; lösl. in  $HNO_3$  (Berzelius). Ueber  $PbF_2$ -Verbindungen mit  $Pb(NO_3)_2$  (?) siehe Berzelius.

**Bleihyperfluoridkaliumfluorid.** Bei der Einwirkung von HF und KFl auf  $PbO_2$  entstehen farblose, monokline Nadeln  $PbF_4 \cdot 3KFl \cdot HF$ , die mit dem entsprechenden Sn-Salze Marignac's isomorph sind. Bei 230° entweicht HF, in noch höherer T. Fl; konz.  $H_2SO_4$  gibt anscheinend  $PbF_4$  (Brauner, Ch. N. 69. 200).



## Blei und Schwefel.

Es existirt nur ein sicher festgestelltes Sulfid  $\text{PbS}$ . Die von Bredberg (P. A. 17. 274) dargestellten  $\text{Pb}_3\text{S}$  und  $\text{Pb}_2\text{S}$  sind nur Gemenge von  $\text{PbS}$  und  $\text{Pb}$ ; ebenso das von Berthier (A. ch. 22. 240) durch Reduktion von  $\text{PbSO}_4$  im Kohlentiegel erhaltene  $\text{Pb}_2\text{S}$ . Auch ein von Berzelius aus  $\text{Pb}$ -Lsgn. mit  $\text{K}_2\text{S}_5$  enthaltenes  $\text{PbS}_5$  kann nicht Anspruch machen, als selbständige Verbindung zu gelten.

### Bleisulfid.

$\text{PbS}$ ; MG. 238,37; 100 Thle. enthalten 86,58  $\text{Pb}$ ,  
13,42  $\text{S}$ .

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Bleisulfid, der Bleiglanz, scheint den Alten bekannt gewesen zu sein; seine Zusammensetzung wurde jedoch erst spät erkannt. Boyle wusste, dass durch  $\text{Fe}$  beim Erhitzen  $\text{Pb}$  abgeschieden wird. Fourcroy und Hahnemann erkannten gleichzeitig 1787 die Fällbarkeit von  $\text{Pb}$ -Lsgn. durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser (Kopp, Gesch. d. Chemie 4. 133).

Vorkommen. Bezüglich der Form und wichtigsten Fundorte von Bleiglanz vergl. bei  $\text{Pb}$ . Der Bleiglanz oder Galenit (v. Kobell) enthält häufig andere Metallsulfide beigemengt, z. B. so die von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{As}$  und  $\text{Sb}$ .

Bildung. Der natürlich vorkommende Bleiglanz muss nicht durch Reduktion von  $\text{PbSO}_4$  entstanden sein, da beim Erhitzen von anderen Sulfiden auch Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  zu beobachten ist. Pyrite geben im geschlossenen Rohre auf  $120^\circ$  erh.  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Burghardt, Ch. N. 37. 49).

$\text{PbS}$  entsteht beim Eintragen von  $\text{S}$  in geschmolzenes  $\text{Pb}$  unter Erglühen;  $\text{Pb}$ -Streifen verbrennen im  $\text{S}$ -Dampf zu  $\text{PbS}$  (Winkelblech, A. 20. 37); beim Erhitzen von  $\text{PbO}$  mit überschüssigem  $\text{S}$ ; bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt Bildung schon im geschlossenen Rohre unter Glühhitze nach:  $4\text{PbO} + 4\text{S} + \text{Aq} = 3\text{PbS} + \text{PbSO}_4 + \text{Aq}$ , ohne dass das  $\text{H}_2\text{O}$  sich direkt an der Reaktion betheiligt (Senderens, C. r. 104. 58); durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  oder Schwefelalkalien auf  $\text{PbO}$ , auch  $\text{PbO}_2$  (Priwoznik, B. 1873. 1291), sowie  $\text{Pb}$ -Salze. Bei Anwesenheit einer konz. Lsg. von Gummi tritt keine Bildung von  $\text{PbS}$  ein (Lefort und Thibault, Ch. N. 46. 286). Ganz reines  $\text{PbS}$  entsteht durch Waschen des gefällten  $\text{PbS}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Vertheilen desselben in  $\text{H}_2\text{O}$ , neuerliches Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ , nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter  $100^\circ$  und mässiges Erhitzen erst in  $\text{H}_2\text{S}$ , dann in trockenem  $\text{H}$  (Rodwell, Soc. [2] 1. 42). Kryst.  $\text{PbS}$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{PbCl}_2$  in hoher T. (Durocher, C. r. 32. 823); beim Erhitzen von amorphem  $\text{PbS}$  mit ges.  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser in geschlossenen Röhren (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129); beim Erhitzen von mit Kreide gemischtem

amorphem PbS bis Rothglut (Stolba, J. pr. 89. 122); beim Glühen von bei 100° getrocknetem amorphem PbS in H, CO, CO<sub>2</sub> unter theilweiser Sublimation von kryst. PbS (Rodwell; vergl. Eigenschaften); bei der Zersetzung von Bleisilikaten durch S in sehr hoher T. (Sidot, C. r. 62. 999); durch Erhitzen von PbO mit CS<sub>2</sub>-Dampf (Schlagdenhauffen, J. Ph. [3] 34. 175); durch starkes Erhitzen von Pb mit einem Fünftel seines Gewichtes Schwefelkies und etwas Stärkemehl unter einer Decke von Borax (de Marigny, C. r. 58. 967); durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. trockenem gefällten PbS, 6 Thln. trockenen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 6 Thln. S bei heller Rothglut, Ausziehen der kalten Masse mit H<sub>2</sub>O (R. Schneider, J. pr. [2] 9. 209; 10. 55); durch Einwirkung von NH<sub>4</sub>.CNS bei T. über 180° auf Bleiacetat, wobei die Zersetzung des NH<sub>4</sub>.CNS in CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S die Bildung veranlasst (Weinschenk, Z. Kryst. 18. 1). Bildung erfolgt ferner durch Druck. Geraspelttes Pb und gepulverter S geben unter einem Drucke von 7000 Atm. bei einer Pressung 1,32%, bei zwei Pressungen 19,32%, bei vier 28,08%, bei sechs 34,60% des Gemenges an krystallin. PbS (Spring, Bl. [2] 41. 497; vergl. auch die Bemerkungen von Janettaz l. c. 41. 114).

Beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in Lsg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht je nach Umständen kryst. oder amorphes PbS. Aus einer Lsg. von 3 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 250 ccm 10%iger HNO<sub>3</sub> erhält man bei 15° Würfel von 0,019 mm, bei 40 bis 90° solche von 0,025 bis 0,028 mm Seitenlänge; enthält die Lsg. nur 1% HNO<sub>3</sub>, so ist der Niederschlag anfangs körnig oder amorph, wird aber mit Zunahme der frei werdenden Säure krystallin. Aus mit Essigsäure angesäuerten Lsgn. fällt nur amorphes PbS; die in neutralen oder schwach sauren Pb-Lsgn. entstehende schillernde Haut ist, obwohl sie nach dem Trocknen glänzende Flitter darstellt, doch nur amorphes PbS (Muck, Z. 1868. 241). Bei längerem Kontakte von Stangenschwefel mit einer Lsg. von Pb in KOH entstehen neben amorphem PbS erkennbare Würfel (Flach, mitgetheilt von Muck l. c.).

Nicht gebildet wird PbS durch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während alle anderen durch H<sub>2</sub>S fällbaren Metalle damit Sulfide geben (Orlowsky, Fr. 1883. 357).

**Eigenschaften.** Das natürliche PbS kryst. in regulären Formen, auch Zwillingsskryst. SG. 7,25 bis 7,7; 7,766, die niedrigeren Zahlen erklären sich dadurch, dass beim Kochen von PbS mit H<sub>2</sub>O etwas PbS oxydirt wird (Hannay, Ch. N. 67. 291); in sehr dünnen Scheiben lässt es bräunlichgelbes, glänzendes Licht durch (Henry, B. 1870. 353). Das künstlich dargestellte PbS ist bleigrau, bildet zum Theil grössere Kryst., gewöhnlich Würfel, selten Octaëder (Weinschenk l. c.), auch nur an einander gereihte Octaëder (Schneider l. c.); SG. 6,77 (Schneider). Das durch Fällung erhaltene amorphe PbS ist braunschwarz; SG. nach dem Schmelzen 7,505 (Karsten). In starker Rothglut schmelzbar, verdampft und sublimirt bei Luftabschluss in noch höherer T. unter Bildung grösserer Kryst. (Rodwell). Die Bildungswärme aus Pb und S ist +20430 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337), +22350 cal. (Favre und Silbermann), +26600 cal. (Berthelot, C. r. 78. 1175). Für die Bildung aus PbO und H<sub>2</sub>S beträgt dieselbe +29200 cal., aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S +11430 cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1). Gegenüber Eisenkies wird Bleiglanz, in Seewasser eingetaucht, elektromotorisch



erregt und bildet eine Säule, in der  $\text{FeS}_2$  den positiven,  $\text{PbS}$  den negativen Theil darstellt (Skey, Ch. N. 23. 255); dem galvanischen Strome gegenüber verhält sich Bleiglanz entgegen den Beobachtungen Braun's (J. 1874. 138) normal (H. Meyer, P. A. [2] 19. 70).

H soll in lebhafter Glühhitze  $\text{H}_2\text{S}$  und Pb geben (Descotils, A. ch. 55. 441); nach H. Rose (P. A. 42. 540) erfolgt diese Bildung nicht. Feuchtes gefälltes  $\text{PbS}$  oxydirt sich an der Luft beim Trocknen nur wenig unter Aufnahme von O (bis 0,2%) und Bildung von  $\text{PbSO}_3$ ; beim Erhitzen auf 125 bis 150° entwickelt sich  $\text{SO}_2$  (Rodwell); bei gelindem Glühen unter Luftzutritt entweicht  $\text{SO}_2$ , es hinterbleibt Pb und  $\text{PbSO}_4$  (Descotils, A. ch. 55. 441; vergl. auch Gewinnung von Pb). Von  $\text{O}_3$  wird es vollständig in  $\text{PbO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergeführt (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186). Mit Wasserdampf entwickelt es in höherer T.  $\text{H}_2\text{S}$  (Regnault, A. ch. 62. 381; Pattinson, Schw. 56. 201); im geschlossenen Rohre entwickelt es mit  $\text{H}_2\text{O}$  schon bei 150 bis 200°  $\text{H}_2\text{S}$  (Böhm, A. W. 85. 2. Abth. 554). Cl wirkt in der Kälte nicht ein, in der Hitze langsam und unvollständig (H. Rose, P. A. 42. 540); in KOH oder NaOH vertheiltes  $\text{PbS}$  führt Cl in  $\text{PbO}_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  über (Rivot, Beudant und Daguin, A. Min. [5] 4. 221). In konz. HCl entwickelt es  $\text{H}_2\text{S}$  und löst sich zu  $\text{PbCl}_2$ ; bei Gegenwart von Zn geschieht dies besonders leicht (Skey, Polyt. Cbl. 27. 593); doch ist die Gegenwart von Zn nicht absolut nöthig (Mohr, Fr. 1873. 142); selbst Erze, die neben  $\text{PbS}$  auch viel Cu enthalten, werden durch Kochen mit HCl völlig aufgeschlossen (Rammelsberg, B. 1874. 544). Mit  $\text{SO}_2$  soll es sich zu einer aus gleichen Molekülen, nur in Rothglut beständigen, in der Kälte dissociirenden Verbindung vereinigen (Hannay, Ch. N. 67. 291). Durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es in Gegenwart von Natriumamalgam zersetzt (Casamajor, Ch. N. 44. 44);  $\text{KHSO}_4$  zersetzt es beim Zusammenreiben unter lebhafter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  (Janettaz, C. r. 77. 838). In verd.  $\text{HNO}_3$  löst es sich unter Abscheidung von S und Bildung von NO zu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; von konz.  $\text{HNO}_3$  wird es in  $\text{PbSO}_4$  übergeführt. Von CO wird es selbst in Weissglut nur wenig angegriffen (Rodwell). Gegen CO und  $\text{CO}_2$  soll es sich wie gegen  $\text{SO}_2$  verhalten (Hannay l. c.). Von Alkalikarbonat wird es in Schmelz-T. vollständig in  $\text{PbSO}_4$  übergeführt, indem das zuerst entstehende Alkalisulfid durch den Luft-O oxydirt wird und mit dem gebildeten PbO sich umsetzt; dasselbe geschieht beim Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Salpeter (Berthier, A. ch. 33. 156). Von Lsgn. von Chloriden wird gepulvertes  $\text{PbS}$  angegriffen. Mit CuO geglüht, gibt es  $\text{SO}_2$ , Cu und eine Schlacke von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und PbO (Karsten, Schw. 66. 400). Aus Cu- und Ag-Salzen verdrängt frischgefälltes  $\text{PbS}$  die Metalle und geht dafür in Lsg. (Anthon). Mit  $\text{ZnCl}_2$  auf 200° erw., löst es sich auf; mit einem Ueberschuss gibt es  $\text{PbS} \cdot \text{ZnCl}_2$ ; mit  $\text{HgCl}_2$  gibt es wahrscheinlich  $3\text{PbS} \cdot 4\text{HgCl}_2$ , ein weisses Pulver; ähnlich wirken auch andere Chloride (Levallois, C. r. 96. 1666). Durch Fe wird ihm S nahezu vollständig entzogen (Berthier; vergl. auch Gewinnung von Pb). Citronensäure entwickelt schon in der Kälte  $\text{H}_2\text{S}$  (Bolton, Ch. N. 38. 168).

**Verbindungen des  $\text{PbS}$ .** Mit  $\text{CS}_2$ . Aus  $\text{CaCS}_3$  fallen Pb-Salze einen dunkelbraunen (Berzelius), aus  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  einen rothen (Zeise) Niederschlag, der beim Erhitzen  $\text{CS}_2$  abgibt unter Hinterlassung von  $\text{PbS}$ ;

unter  $\text{H}_2\text{O}$  schnell, unter Alk. langsam zersetzlich, sich schwarz färbend;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entzieht den  $\text{CS}_2$  in der Kälte,  $\text{KOH}$  in der Wärme.

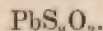
**Mit  $\text{Na}_2\text{S}$ .** Durch starkes Glühen von 2 Thln.  $\text{PbSO}_4$  und 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Kohlentiegel bildet sich etwas  $\text{Pb}$  und 1,9 Thle. eines Sulfides, das 20 bis 25%  $\text{Na}_2\text{S}$  enthält, glänzend bleigrau, spröde ist; durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{Na}_2\text{S}$  ausgezogen, der Rückstand ist  $\text{PbS}$  und etwas  $\text{Pb}$  (Berthier, A. ch. 22. 245).

**Mit  $\text{BaS}$ .** Darstellung wie bei der  $\text{Na}$ -Verbindung; das Sulfid ist schmutziggelb, ohne Metallglanz; zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{BaS}$  und  $\text{PbS}$  (Berthier; vergl. auch Fournet).

**Mit  $\text{PbCl}_2$ .** Beim Füllen von  $\text{Pb}$ -Salzen mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und  $\text{HCl}$  entsteht ein erst gelbrother, dann rother Niederschlag, der ungefähr  $3\text{PbS} \cdot 2\text{PbCl}_2$  ist; durch  $\text{H}_2\text{S}$  im Ueberschuss entsteht schwarzes  $\text{PbS}$ ; heisses  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht  $\text{PbCl}_2$ ;  $\text{KOH}$  zersetzt das  $\text{PbCl}_2$  (Hünenfeld, J. pr. 7. 27). Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine mit  $\text{HCl}$  versetzte verd.  $\text{Pb}$ -Lsg. entsteht ein gelber, rothgelber, rother, zuletzt schwarzer Niederschlag; der rothe Niederschlag ist  $\text{PbS} \cdot \text{PbCl}_2$  (Parmentier, C. r. 114. 299). Reinsch (Rep. 56. 183) hält den Körper für eine Verbindung von  $\text{PbCl}_2$  mit Mehrfach-Schwefelblei.

**Mit  $\text{PbBr}_2$ .** entsteht ein Niederschlag wie mit  $\text{PbCl}_2$  (Parmentier l. c.).

### Bleithiosulfat.



Bildet sich beim Füllen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Herschel), von Bleiacetat (Kessler) mit  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ . Nach Lenz (A. 40. 94) entsteht durch Füllen von Bleiacetat mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  thatsächlich nur dieses Salz, das auch von Letts (Ch. N. 22. 238) erhalten wurde; dagegen bildet sich durch Eintragen von Bleiacetat in die konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ein Doppelsalz (siehe dieses).

Weisses Pulver; schwärzt sich schon unter  $100^\circ$  (Herschel), ist bei  $100^\circ$  noch weiss, schwärzt sich wenig über  $100^\circ$  (Pape); bei Luftabschluss erh., gibt es  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{PbSO}_4$  (Herschel; Rammelsberg, P. A. 56. 308); bei Luftzutritt verbrennt es (Herschel). Löst sich in 3266 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit  $\text{PCl}_5$  erh., liefert es  $\text{SOCl}_2$ , Thionylchlorür,  $\text{POCl}_3$ , wahrscheinlich  $\text{PSCl}_3$ , ausserdem  $\text{SO}_2$ ; kein  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (Buchanan, B. 1870. 485).

**$\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  entsteht durch Lösen von  $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in erw. Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; die ziemlich konz. Flüss. gesteht zu einem Brei feiner seideglänzender Nadeln, die durch Pressen von der Mutterlauge befreit werden; in  $\text{H}_2\text{O}$  unter theilweiser Zersetzung lösl.; beim Erhitzen unter Luftausschluss gibt es  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 56. 310).

**$\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**  entsteht, wie Lenz (A. 40. 94) schon gefunden hat, beim Eintragen von Bleiacetat in konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , so lange der entstehende Niederschlag sich löst (Rammelsberg l. c.; Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1885; auch Fogh, C. r. 110. 522, 571). Zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{PbS}$  und  $\text{PbS}_2\text{O}_6$  (Fogh l. c.); es wird alles  $\text{Pb}$  als  $\text{PbS}$  gefällt (Slater, G. 1855. 369; Vohl, A. 96. 237).



$2\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$  fällt durch Alk. aus einer Lsg. von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als leicht zersetzlicher Körper (Jochum l. c.); als gelatinöser, allmählich krystallin. werdender Niederschlag, der seiner Lösungswärme zufolge eine Verbindung, kein Gemisch ist (Fogh l. c. 571). Unter anderen Umständen soll nach Fogh (l. c.) die Zusammensetzung der Fällungen zwischen  $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und  $18\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  schwanken, nicht konstant sein.

$\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  in mässig konz. und gelinde erw. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  und freiwillige Verdunstung. Wasserhelle, rhombische Kryst., lösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ ; durch Erhitzen tritt Zersetzung und Ausscheidung von  $\text{PbS}$  ein (Rammelsberg l. c.).

$\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird durch Lösen von  $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in wässriger Lsg. von  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  und Füllen mit Alk. erhalten; weisse, durch  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise zersetzbare, körnige Kryst. (Rammelsberg l. c.).

$\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{SrS}_2\text{O}_3$ . Die Lsg. entsteht wie bei Ca-Salz; durch Alk. werden keine Kryst. gefällt; es bildet sich ein Syrup (Rammelsberg l. c.).

$\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{BaS}_2\text{O}_3$  scheidet sich aus dem K-Doppelsalz auf Zusatz von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  krystallin. ab, jedoch nicht rein; in der Lsg. des Ba-Salzes löst sich  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  nicht auf (Rammelsberg l. c.).

### Bleisulfit.



Entsteht aus Lsgn. von Pb-Salzen auf Zusatz von Sulfiten als weisser Niederschlag, der in der Hitze  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{PbSO}_4$  liefert. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl.; wird durch  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{SO}_2$  und  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  zersetzt; durch konz.  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{PbSO}_4$  oxydirt (Gay-Lussac; Thomson). Ein basisches Sulfit entsteht nach Fell (Patentbl. 11. 58; D.R.P. Nr. 50134) durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lsg. von basischem Bleiacetat von 15 bis 20° Bé. und Behandeln des gewaschenen Niederschlages mit Wasserdampf, wodurch nicht nur die freie  $\text{SO}_2$ , sondern auch ein Theil der gebundenen entweicht; besitzt grosse Deckkraft, ist sehr beständig. Formel nicht bekannt.

### Bleisulfat.

$\text{PbSO}_4$ ; MG. 302,21; 100 Thle. enthalten 73,57  $\text{PbO}$ , 26,43  $\text{SO}_4$ .

Geschichtliches. Der durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Pb-Lsgn. entstehende Niederschlag ist schon lange bekannt; 1696 benutzte Eberhard Gückel, Arzt in Ulm, diese Reaktion, um in verdächtigem Weine einen Pb-Zusatz zu erkennen (Kopp, Gesch. d. Ch. 4. 134).

Vorkommen. Findet sich als Anglesit (Beudant), Bleivitriol, Vitriolbleierz in Kärnthen, England (Insel Anglesea), Sardinien, Russland, Pennsylvanien; oft in grossen Kryst. des rhombischen Systems (v. Lang).

**Bildung.** Bildet sich aus Pb und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Mitwirkung der Luft; beim Erhitzen von Pb mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; beim Füllen von Pb-Salzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Sulfaten; bei der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Mennige oder  $\text{PbO}_2$ . Kryst.  $\text{PbSO}_4$  wird erhalten beim Zusammenschmelzen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Manross, A. 82. 348); bei langsamer Einwirkung von Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf an einen Pt-Draht angeschmolzenes  $\text{PbCl}_2$  (Manross); durch Diffusion einer Lsg. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Guignet, C. r. 103. 873); durch Erhitzen von  $\text{PbSO}_4$  mit HCl auf  $150^\circ$  im geschlossenen Rohre und Trennen des  $\text{PbCl}_2$  vom  $\text{PbSO}_4$  mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Bourgeois, C. r. 105. 1072).

**Eigenschaften.** Das künstlich bereitete  $\text{PbSO}_4$  kryst., wie das natürliche, rhombisch; über die beobachteten Formen des letzteren, deren sehr viele sind, vergl. Gmelin (Handb. 1875. 3. 236), auch Hjortdahl (C. r. 88. 584). Die von Bourgeois (l. c.) erhaltenen künstlichen Kryst. waren 1,5 mm lang. SG. 6,1691 (Karsten), 6,298 bis 6,39 (Mohs) für natürliches. Das gefällte  $\text{PbSO}_4$  ist eine weisse Masse oder ein Pulver, schmilzt in Glühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallin. Sehr wlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 Thl. in 22816 Thln. von  $11^\circ$  (Fresenius, A. 59. 125), in 31569 Thln. von  $15^\circ$  (Rodwell, Ch. N. 11. 50); von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bedarf es 36504 Thle. (Fresenius l. c.). Nach Kolb (D. 209. 268) lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von SG. 1,841 0,039 Thle., von SG. 1,793 0,011 Thle., von SG. 1,540 nur 0,003 Thle.  $\text{PbSO}_4$ . Die älteren Angaben von Hayes (Sill. 17. 195), dass käufliche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehr löst, als konzentrierte, sowie von C. Schultz, dass 100 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwa 6 Thle.  $\text{PbSO}_4$  lösen, sind damit korrigirt. Durch Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  fällt das gelöste  $\text{PbSO}_4$  (vergl. Saures Sulfat) bis auf eine geringe Spur vollständig aus. Die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch  $\text{SO}_2$  nicht vermehrt; wohl aber durch  $\text{HNO}_3$  (Kolb l. c.), weil dabei partielle Zersetzung eintritt. Ueber Löslichkeit in verschiedenen Salzen, mit denen Umsetzungen eintreten, siehe unten.

Die Bildungswärme beträgt für  $\text{PbO} + \text{SO}_3 = \text{PbSO}_4$  60800 cal., für  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  39800 cal. (Berthelot, C. r. 77. 24), für  $(\text{Pb}, \text{S}, \text{O}^4)$  216210 cal., für  $(\text{Pb}, \text{S}, \text{O}^4)$  195780 cal., für  $(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{SO}^2)$  145130 cal., für  $(\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^2)$  62670 cal., für  $(\text{Pb}, \text{O}, \text{H}^2\text{SO}^4, \text{Aq})$  73800 cal., für  $(\text{Pb}, \text{O}, \text{H}^2\text{SO}^4, \text{Aq})$  23380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337).

Nach Berthier selbst in den höchsten T. unveränderlich; beim Glühen im offenen Tiegel verliert es an Gewicht (Erdmann, J. pr. 62. 381), bei halbstündigem Glühen sogar alle  $\text{SO}_3$  (Boussingault, A. ch. [4] 12. 426); soll schon bei 250 bis  $300^\circ$  zerfallen (Hensgen, Rep. 2. 124). — Durch Glühen in H bilden sich  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und ein Gemenge von PbS und Pb; in höherer T. wird auch PbS zerlegt, die Reaktion verläuft nach:  $2\text{PbSO}_4 + 7\text{H}_2 = 2\text{Pb} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Arfvedson, P. A. 1. 73). — Trockenes HCl-Gas wirkt weder bei gewöhnlicher T. noch bei  $100^\circ$  ein, erst bei 250 bis  $300^\circ$ , bei welcher T. schon Zerfall in PbO und  $\text{SO}_3$  beginnen soll (Hensgen, R. 2. 124); wässrige HCl bildet etwas  $\text{PbCl}_2$  und freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Descotils, N. Gehl. 2. 175); die Lsg. wird beim Abdampfen unter Rückbildung von  $\text{PbSO}_4$  zersetzt (Hayes; Rodwell, Soc. 15. 59).  $\text{NH}_3$  reagirt in Glühhitze nach:  $7\text{PbSO}_4 + 20\text{NH}_3 = 3\text{PbS} + 2\text{Pb}_2\text{S} (?)$



+ 22H<sub>2</sub>O + 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 16N (Rodwell, Ch. N. 15. 137). — In HNO<sub>3</sub> löst sich PbSO<sub>4</sub> um so leichter, je höher SG. und T.; bei 12,5° in 172 Thln. von SG. 1,144 (Wackenroder, A. 41. 319); beim Abdampfen kryst. PbSO<sub>4</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Kobell, Kastn. 5. 93). — Mit HNO<sub>3</sub> von 60% N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> digerirt, geht PbSO<sub>4</sub> fast ganz in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über (Rodwell, J. 1862. 174). — Beim Erhitzen mit Kohle entsteht je nach der Menge derselben PbO, ein Gemenge von PbO und Pb oder von PbS und Pb (Berthier, A. ch. 20. 275). Mit Kohle im Ueberschuss bei dunkler Rothglut entstehen PbS und CO<sub>2</sub> (?), keine SO<sub>2</sub>; durch 1 At. Kohle wird aus 1 Mol. PbSO<sub>4</sub> nur die Hälfte PbSO<sub>4</sub> zu PbS reduziert, das sich mit dem restlichen PbSO<sub>4</sub> in höherer T. unter Bildung von Pb und SO<sub>2</sub> umsetzt; mit 2 At. Kohle geben 4 Mol. PbSO<sub>4</sub> 1 Mol. PbS, das in höherer T. sich mit den restlichen 3PbSO<sub>4</sub> in 4PbO und 4SO<sub>2</sub> umsetzt (Gay-Lussac, A. ch. 63. 454). — Durch CO erfolgt erst in hoher T. Zersetzung; dieselbe ist abhängig von der T. und der Dicke der Schicht von PbSO<sub>4</sub>; sie kann ausgedrückt werden durch: 19PbSO<sub>4</sub> + 48CO = 8Pb + 4PbO + 7PbS + 12SO<sub>2</sub> + 48CO<sub>2</sub> (Rodwell, Soc. [2] 1. 42). — Durch Glühen mit SiO<sub>2</sub> oder Silikaten wird es ganz zersetzt unter Bildung von Bleisilikat, SO<sub>2</sub> und O; ebenso mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schon in mässig hoher T., wobei anfangs SO<sub>3</sub>, später SO<sub>2</sub> und O entweichen (Scheurer-Kestner, C. r. 99. 876). — Durch KOH und NaOH wird es ganz zersetzt, besonders beim Erwärmen, und völlig gelöst. — Mit NaCl entsteht beim Schmelzen PbCl<sub>2</sub>; nach Matthéy (A. P. [3] 13. 233) wird etwa die Hälfte PbSO<sub>4</sub> in PbCl<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt; bei mehrmaliger Wiederholung bleibt noch etwas PbSO<sub>4</sub> unangegriffen; ist gleichzeitig PbO zugegen, so entsteht ein durch H<sub>2</sub>O zersetzbares Salz, das PbCl<sub>2</sub> und PbCO<sub>3</sub> enthält. Durch NaCl-Lsg. nur sehr wenig verändert (Bley, N. Fr. 26. 2, 292). — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löst es unter Bildung von PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Löwe, J. 1858. 186). — Mit NaNO<sub>3</sub> geschmolzen, werden 6,82% lösl. gemacht (Guthrie, Soc. 47. 94). — Durch Alkalikarbonate wird PbSO<sub>4</sub> schon bei gewöhnlicher T. in PbCO<sub>3</sub> verwandelt (Rose, P. A. 95. 426). — Durch NH<sub>4</sub>Cl wird es in der Kälte nur wenig, bei wiederholtem Kochen mit neuen Mengen vollständig zersetzt (Vogel, J. pr. 2. 196). Durch NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub>-Lsg. von SG. 1,29 wird es gelöst unter theilweiser Bildung von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Durch Ca(OH)<sub>2</sub> wird PbSO<sub>4</sub> beim Erhitzen grösstentheils zersetzt (Rolle, D. 127. 446; Tipp, Pharm. Vierteljahrsschr. 3. 26). — Mit BaCl<sub>2</sub> geschmolzen, gibt es PbCl<sub>2</sub> (Berthier). — Mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., die HNO<sub>3</sub> enthält, geht es vollständig in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über (Thénard). — Zwischen zwei Zn-Platten wird PbSO<sub>4</sub> in NaCl-Lsg. eingetaucht, zu Bleischwamm reduziert (Bolley, J. Ph. 18. 380).

Besonders stark zersetzend und in Folge dessen lösend wirken Salze organischer Säuren. 47 Thle. einer Lsg. von Ammoniumacetat vom SG. 1,036 lösen 1 Thl. PbSO<sub>4</sub>; durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann daraus Pb gefällt werden (Bischof, Schw. 51. 228). Natriumacetat-Lsg., die einen Tropfen Essigsäure enthält, löst bei einem Gehalte von 2,05 Natriumacetat auf 100 ccm 0,054 PbSO<sub>4</sub>, von 8,20 0,900 PbSO<sub>4</sub>, von 41,00 11,200 PbSO<sub>4</sub>; T. ist ohne Einfluss; durch Zusatz von 7 Vol. Alk. von 92% fällt aus den Lsgn. wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und PbSO<sub>4</sub> (Dibbits, D. 210. 475). Baryumacetat gibt beim Erhitzen Bleiacetat (Krafft, Rep. chim. appl. 1. 324); auch in den Acetaten von Mn, Zn, Ni, Cu, nicht von Hg und Ag, ist PbSO<sub>4</sub> lösl. (Dibbits l. c.). Citronensaures und weinsaures Ammonium

lösen gleichfalls (Smith, Sill. 48. 95). Nach Ditte (A. ch. [5] 14. 190) soll vollständige Abscheidung von  $\text{PbSO}_4$  in Folge Umkehr der Reaktionen bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HFl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{MgJ}_2$ ,  $\text{KFl}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BoO}_3$  nur ganz ausnahmsweise möglich sein; alle genannten Verbindungen wirken auf  $\text{PbSO}_4$  zersetzend.

**Bleihydrosulfat, Saures Bleisulfat**  $\text{PbH}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  

$$\begin{array}{c} \text{SO}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{SO}_2 - \text{OH} \end{array} > \text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}.$$
 Wird  $\text{PbSO}_4$  in kochender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, so

scheiden sich beim Erkalten zuerst Kryst. von  $\text{PbSO}_4$  aus; durch Anziehen von  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Luft kryst. saures Sulfat, dem entsprechenden Ba-Salze sehr ähnlich (Schultz, P. A. 133. 137).

**Basisches Bleisulfat**  $2\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_2 - \text{O} - \text{Pb} > \text{O} - \text{Pb} > \text{O}$  entsteht durch Einwirkung von wässrigem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{PbSO}_4$  (Kühn, A. P. [2] 50. 281); durch Schmelzen von  $\text{PbSO}_4$  mit  $\text{PbO}$  (Berthier, A. ch. 43. 287); durch Füllen von heisser Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit basischem Bleiformiat (Barford, Overs. over Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1869. Nr. 3, 13). Durch Schmelzen erhalten wasserhelle Säulen; durch Füllen heisser  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. weisser, krystallin. Niederschlag, aus mikroskopischen, wasserhellen Nadeln, auch schmalen, gezahnten Blättchen bestehend; aus kalten Lsgn. amorph, allmählich kryst. werdend; nicht unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; wird von Säuren, auch verd., zersetzt unter Abscheidung von  $\text{PbSO}_4$ ; schmilzt beim Erhitzen, wird gelb, beim Erkalten wieder weiss (Barford l. c.).

**Verbindungen des  $\text{PbSO}_4$  mit Salzen.** Mit  $\text{PbCl}_2$ . Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol.  $\text{PbSO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{PbCl}_2$  bildet sich eine weisse, krystallin. Masse; mit 2 oder 4 Mol.  $\text{PbCl}_2$  wenig krystallin. (Berthier, A. ch. 43. 298). Durch sehr lange Einwirkung von  $\text{PbS}$  auf Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  erhielt Becquerel (C. r. 34. 29) gelbe Nadeln von Chlorsulfat.

Mit  $\text{CaFl}_2$ . 1 Mol.  $\text{CaFl}_2$  schmilzt mit 1, 2 und 4 Mol.  $\text{PbSO}_4$  zusammen; die Massen sind krystallin. (Berthier l. c.).

Mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Fällt aus Bleiacetat durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; vielleicht eine Verbindung gleicher Mol.; durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird allmählich  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entzogen (Trommsdorff, Taschenb. 1825. 1).

Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Durch Zusammenschmelzen gleicher Mol. bildet sich eine undurchsichtige, nicht krystallin. Masse (Berthier, A. ch. 38. 256).

$\text{PbSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entsteht durch Lösen von  $\text{PbSO}_4$  in heisser Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; löst sich  $\text{PbSO}_4$  nicht ganz, so fehlt es an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; tritt beim Erkalten keine Krystallisation ein, so ist zur heissen Flüss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur beginnenden Trübung zuzufügen; entsteht besonders leicht bei Gegenwart von Ammoniumacetat. Kleine, wasserhelle Kryst.; durch Glühen in  $\text{PbSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{O}$  zerfallend;  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es unter Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Wöhler und Litton, A. 43. 126).

$2\text{PbSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . In Boles, Kalifornien, als Begleiter des Boleit in Formen des Bleivitriols gefunden; da  $\text{H}_2\text{O}$  Gyps entzieht, ist



das Mineral wohl nur ein isomorphes Gemenge, keine wahre Verbindung (Genth, Sill. [3] 45. 32).

**Bleipyrosulfat**  $\text{PbS}_2\text{O}_7$ .  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{SO}_3$  geben beim Erwärmen unter Verdampfen von überschüssigem  $\text{SO}_3$  eine lockere bis schwach gesinterte Masse, die lebhaft Feuchtigkeit anzieht, mit  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengebracht zischt, sich stark erh. Reindarstellung, wie die der analogen Salze mit K, Ag, Fl, nicht gelungen (Schulze, B. 1884. 2705).

**Bleipersulfat**  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{H}_2\text{O}$ . Ueber Darstellung der Ueberschwefelsäure  $\text{HSO}_4$  siehe diese Bd. 1 (Hugh Marshall, Soc. 59. 771).

**Bleidithionat**  $\text{PbS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{PbCO}_3$  in wässriger Lsg. von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  in mässiger Wärme (Heeren, P. A. 7. 171). Grosse, farblose, luftbeständige Kryst., hexagonal, mit dem Sr- und Ca-Salz isomorph (Heeren l. c.); die optischen Konstanten bestimmt von Topsoë und Christiansen (P. A. Erg. 6. 499); über Lösungsfiguren derselben siehe Exner (A. W. 69. 2. Abth. 6); über optisch anormales Verhalten Klocke (J. Min. 1880. 1. 53); über Aenderung des Brechungsexponenten in Gemischen mit Sr-Salz siehe Fock (Z. Kryst. 4. 583). Geschmack süss, etwas herbe; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Heeren l. c.). Die Lösungswärme ist  $-8540$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 17. 165).

**$\text{PbS}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  entsteht aus dem neutralen Salz durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  als zartes weisses Pulver oder in zarten weissen Nadeln von alkalischer Reaktion; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; durch  $\text{CO}_2$  der Luft unter Bildung von  $\text{PbCO}_3$  zersetzt (Heeren l. c.).

**$(\text{Pb}, \text{Sr})\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , hexagonale, hemiëdrische Kryst. (Sénarmont bei Rammelsberg, Krystallogr. Chem. 1857. 22).

**Bleitritthionat**  $\text{PbS}_3\text{O}_6$  entsteht durch Fälln der wässrigen Lsg. der Säure mit Pb-Salzen als weisser, in der Wärme schwarz werdender Niederschlag (Langlois), durch Kochen von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{PbS}$  (Fogh, C. r. 110. 524). Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; die verd. Lsg. kann gekocht werden; beim Eindampfen tritt Zersetzung in  $\text{PbS}$  und  $\text{PbSO}_4$  ein; in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vollständig lösl. Die Lösungswärme bei  $+10^\circ$  ist  $-5000$  cal.; die Bildungswärme berechnet unter Annahme, dass die Neutralisationswärme der  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  gleich der der  $\text{HNO}_3$  ist (?)  $= +285200$  cal. (Fogh l. c.).

**Bleitetrathionat**  $\text{PbS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zersetzung von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  in Lsg. mit J neben  $\text{PbJ}_2$  (Fordos und Gélis); auch aus gefälltem, gut gewaschenem  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  durch Zusammenrühren mit J (Kessler, P. A. 74. 249); durch Fällung einer Lsg. von Bleiacetat mit konz. Lsg. von  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  und Alk. (Kessler l. c.); durch Zersetzung von  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  in heisser Lsg. mit  $\text{PbO}_2$  nach:  $4\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 5\text{PbO}_2 = 5\text{PbS}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Chancel und Diacon, C. r. 56. 710); durch Oxydation von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  mit  $\text{PbO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach:  $2\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbS}_4\text{O}_6 + 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Chancel und Diacon). Glänzende Blättchen; Lsg. zerfällt auch im Vakuum in  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  und S (Kessler).

Eine Verbindung des Pb mit  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  ist nicht bekannt; die Lsg. der Säure mit  $\text{PbO}$  versetzt gibt  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  (Wackenroder).

## Blei und Stickstoff.

Eine Verbindung von Pb und N ist nicht bekannt.

In  $\text{NH}_3$ , auch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  löst sich PbO zur dunkelgelben, nicht kryst. Flüss. (Karsten); die Lsg. ist trübe (Wittstein, Rep. 63. 329). Ob ein Bleiamid anzunehmen, ist nicht sicher bekannt (vergl. Calvert, C. r. 22. 480).

Ein von Bley (J. pr. 39. 23) durch Glühen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  erhaltenes PbO soll mit  $\text{HNO}_3$  oder Essigsäure mehrere Prozent N entwickeln; sonst nur PbO und Mennige enthalten. Stammer (A. 70. 296) fand letzteres bestätigt, dagegen keinen N. Bley (J. pr. 50. 380) hielt trotzdem die Existenz des Stickstoffbleioxyds aufrecht.

**Bleiimidiosulfonat**  $\text{N}(\text{Pb}.\text{OH})[\text{SO}_3\text{Pb}(\text{OH})]_2$ , weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus dem mit  $\text{H}_2\text{S}$  die sehr unbeständige  $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$  (vergl. diese) abscheidbar (Berglund, B. 1876. 252).

## Bleinitrite.

**$\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$** , Neutrales Nitrit, entsteht durch Fällen der Lsg. von basischen Nitriten mit  $\text{CO}_2$  unter Ausscheidung von  $\text{PbCO}_3$  (Chevreul, A. ch. 83. 72); durch Zersetzung von  $\text{AgNO}_2$  mit  $\text{PbCl}_2$  (Lang, J. 1862. 100). Durch Verdunstung der Lsg. an der Luft gelbe Blättchen (Chevreul l. c.) oder im Vakuum gelbe, lange Säulen (Péligot, A. ch. 77. 87); sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; sehr zersetzlich (Péligot); das aus  $\text{AgNO}_2$  erhaltene bildet gelbe, luftbeständige Krusten (Lang l. c.). Die Lsg. entwickelt beim Abdampfen  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; das trockene Salz zerfällt beim Erhitzen (Lang); durch Kochen geht  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  über (Meissner, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. [2] 3. 2. Suppl.-Heft 26).

**$4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus der mit  $\text{KNO}_3$  vermischten Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  oder Bleiacetat in Nadeln oder schönen orangefarbenen, sechsseitigen, monoklinen Prismen (Fischer, P. A. 74. 115); luftbeständig, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. auch in absolutem Alk. (Hampe, A. 125. 334).

**$\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**  entsteht durch Zusatz von überschüssiger Lsg. von  $\text{KNO}_3$  zu Bleiacetat und Verdunsten; orangefarbene, rhombische Prismen; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk.; Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert neutral, gibt mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  weisse Niederschläge (Lang, J. 1862. 102).

**$4\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , Basisches Nitrit, entsteht beim Abdampfen der mit  $\text{CO}_2$  behandelten Lsg. von  $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  unter Fällung von  $\text{PbCO}_3$  neben  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; seidenglänzende, weisse Blättchen; Mutterlauge enthält  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Meissner l. c.).

**$2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich beim Digeriren von 100 Thln.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit 78 Thln. Pb in wässriger Lsg. bei 70 bis 75° (Meissner l. c.). Nach Bromeis (A. 72. 38) auch durch Kochen von Bleinitroso-nitrat mit Pb. Goldgelbe Nadeln; rhombische Prismen (Bromeis).



Enthält nach Bromeis nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Formel schreibt Meissner (l. c.)

$$\begin{array}{c} \text{—OPbO—} \\ \text{N—OPbO—N.} \\ \text{—O—} \end{array}$$

$3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist nach Meissner (l. c.) die richtige Formel für das von Berzelius (Gillb. 40. 194; 46. 156), Chevreul (A. ch. 83. 72), Bromeis (A. 72. 38), Pélilot (A. ch. 77. 87) beschriebene Salz mit der unrichtigen Formel  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; auch das von Bromeis (l. c.) untersuchte wasserfreie Salz  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  gehört hierher. Entsteht beim Kochen von 1 Thl.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit 1,5 und mehr Thln. Pb und 50 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  durch 12 Stunden (Berzelius); dabei tritt zuerst Gelbfärbung, dann Entfärbung ein, und beim Erkalten kryst. das Salz, das erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus ausgekochtem, von  $\text{CO}_2$  ganz freiem  $\text{H}_2\text{O}$  rein erhalten wird (Meissner l. c.). Bezüglich Bildung anderer Salze bei dieser Darstellung vergl. Bleinitronitrate. Konzentrisch gruppirte, feine, ziegelrothe Krystallnadeln (Bromeis, Meissner); fleischrothe, rosenrothe (Pélilot), grünbraune (Bromeis) Farbe weisen auf Verunreinigungen mit anderen Salzen hin; ein weisses Pulver (Pélilot) ist dieses Salz nie.

Trocken luftbeständig, reagirt alkalisch, verliert  $\text{H}_2\text{O}$  erst über  $100^\circ$  (Pélilot), noch nicht bei  $150^\circ$  (Bromeis); die Zersetzung unter Entweichen von  $\text{N}_2\text{O}_3$  beginnt schon bei  $100^\circ$ , ist vollständig beim Glühen (Chevreul). Lösl. in 143 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $23^\circ$ , 33 Thln. von  $100^\circ$  (Chevreul); in 1250 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , 34,5 Thln. von  $100^\circ$  (Pélilot). Durch Füllen eines Theiles des Pb mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$  wird die Lsg. gelb; durch Schütteln der Lsg. in Essigsäure mit  $\text{PbO}_2$  wird  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  gebildet (Pélilot). Die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{—O—Pb—O} \\ \text{N—O—Pb—O N aus.} \\ \text{—O—Pb—O} \end{array}$$

### Bleinitrat.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; MG. 330,17; 100 Thle. enthalten 67,34 PbO,  
32,66  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Geschichtliches. War bereits Libavius (Alchymia 1595) als Calx plumbi dulcis bekannt (Kopp, Gesch. d. Chem. 4. 136).

Darstellung. Entsteht beim langsamen Auflösen von Pb in erw. verd.  $\text{HNO}_3$  unter Entwicklung von NO; durch Einblasen eines Luftstromes während der Lsg. wird ein Theil der N—O-Verbindung oxydirt und dadurch  $\text{HNO}_3$  erspart (Shapleigh, P. B. 11. 706; D.R.P. Nr. 52620). Auch durch Lösen von PbO,  $\text{PbCO}_3$  u. s. w. in  $\text{HNO}_3$ . Stas (Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] 10. 299) empfiehlt zur Erzielung eines reinen Produktes Pb in konz.  $\text{HNO}_3$  unter Erhitzen zu lösen; das als Krystallmehl sich fast vollständig ausscheidende  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wird bei 125 bis  $130^\circ$  von jeder Spur Säure befreit und durch zwölfstündiges Trocknen bei 140 bis  $155^\circ$  im Luftstrome auf konstantes Gewicht gebracht.

Eigenschaften. Kryst. regulär; durch mehrfaches Erhitzen und Abkühlen einer freien  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lsg. erhielt Morel (Bl. Soc. franç. Minéral. 13. 337) messbare, monokline Kryst.; sonach wäre es dimorph. Die gewöhnlich auftretenden, nach Wulff (Z. Kryst. 4. 122) tetartoëdrisch ausgebildeten Kryst. sind, durch Verdunsten kalter Lsgn. erhalten, durchsichtig, bei Kryst. aus heissen Lsgn. undurchsichtig (Knop, Ch. C. 1853. 17), nach v. Hauer (A. W. 39. 2. Abth. 439) bilden sich aus neutralen Lsgn. milchweisse, aus freie  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lsgn. grosse, wasserhelle Kryst. Ueber Krystallformen vergl. bei Haidinger (Edinb. J. of sc. 1. 102), Wackernagel (Kastn. 5. 295), Wulff (l. c.). SG. 4,3998 (Karsten), 4,581 (Filhol), 4,472 bei  $3,9^\circ$  (Joule und Playfair), 4,509 (Schröder), 4,235 (Buignet). Luftbeständig. Die Bildungswärme für  $\text{Pb} + \text{N}_2 + \text{O}_2 = +105600$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 20. 255), für  $(\text{Pb}, \text{N}^2, \text{O}^6) = +105460$  cal., für  $(\text{Pb}, \text{O}^2, 2\text{NO}^2) = 109470$  cal., für  $(\text{Pb}, \text{O}, 2\text{HNO}^2, \text{Aq}) = +68070$  cal., für  $(\text{PbO}, 2\text{HNO}^3, \text{Aq}) = +17770$  cal. (Thomson, Thermochem. Unters. 3. 337). Ueber optische Konstanten siehe Topsoë und Christiansen (P. A. Erg. 6. 499); über elektrisches Leitvermögen Bouty (C. r. 98. 140); über elektrisches Leitvermögen der Lsg. bei steigender Verdünnung G. Jäger (M. 8. 741); über elektromot. Verdünnungskonstante J. Moser (A. W. 92. 2. Abth. 1373); über galvanische Polarisation Jahn (P. A. [2] 28. 498).

In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. unter starker Erniedrigung der T. (H. Rose); 1 Thl.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  löst sich in 7,5 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich), in 1,989 Thln. von  $17,5^\circ$ , die Lsg. hat SG. 1,3978 (Karsten), in 1,707 Thln. von  $22,3^\circ$  und 1,585 Thln. von  $24,7^\circ$  (Kopp). Nach Kremers (P. A. 92. 497) löst sich 1 Thl. in 2,58 Thln. von  $0^\circ$ , 2,07 Thln. von  $10^\circ$ , 1,65 Thln. von  $25^\circ$ , 1,25 Thln. von  $45^\circ$ , 0,99 Thln. von  $65^\circ$ , 0,83 Thln. von  $85^\circ$ , 0,72 Thln. von  $100^\circ$ . 1 Liter bei  $15^\circ$  ges. Lsg. enthält 461,49 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und hat SG. 1,39 (Michel und Krafft, A. ch. [3] 41. 471). 100 Thle. Lsg. bei 19 bis  $20^\circ$  ges. enthalten 35,80 Thle. (v. Hauer, A. W. 53. 2. Abth. 221); 100 Thle. bei  $21,2^\circ$  enthalten 53,3  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Rüdorff, P. A. 148. 456, 555). Die Kontraktion beim Mischen von 48,3 Thln.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit gleichem Vol.  $\text{H}_2\text{O} = 0,228\%$  (Broom, P. A. [2] Beibl. 10. 604).

Die Lösungswärme ist  $-7600$  cal. (Thomson, Thermochem. Unters. 3. 337),  $-8220$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 24). Die Gefrierpunkterniedrigung für Lsg. von 1 Thl.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O} = 0,104^\circ$ ; die Dampfspannungsverminderung  $= 0,110 \times 7,6$  (Raoult, C. r. 87. 167). Die ges. Lsg. hat Sied.  $103,5^\circ$  (Kremers, P. A. 95. 110; 96. 39). Aus der wässerigen Lsg. durch  $\text{HNO}_3$  fällbar (Bracconnot, A. ch. 52. 288). In 100 Thln. Alk. von SG. 0,9282 lösen sich bei  $4^\circ$  4,96 Thle., bei  $8^\circ$  5,82 Thle., bei  $22^\circ$  8,77 Thle., bei  $40^\circ$  12,8 Thle., bei  $50^\circ$  14,9 Thle. (Gérardin, A. ch. [4] 5. 129).

Auf glühender Kohle, beim Reiben mit S verpufft es; durch starkes Erhitzen gibt es  $\text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ . Durch Zn wird aus den Lsgn. Pb gefällt, jedoch, wie schon Bergman, Lavoisier gefunden haben, nur auf 3 At. Zn 1 At. Pb (Senderens, C. r. 104. 504). Bildet mit anderen Nitraten sogen. Salzlegirungen; eine solche von 46,86  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 53,14  $\text{KNO}_3$ , wenn wasserfrei, zeigt S.  $207^\circ$ ; bei  $0,18\%$   $\text{H}_2\text{O}$ -



Gehalt S. 203 bis 204°; bei 1,97%  $H_2O$ -Gehalt S. 197° (Guthrie, Phil. Mag. [5] 18. 22, 105); eine Legirung von 42,84  $Pb(NO_3)_2$  und 57,16  $NaNO_3$  hat S. 268°; die Legirung von 43,34  $Pb(NO_3)_2$ , 38,02  $KNO_3$ , 18,64  $NaNO_3$  hat S. 186°; das SG. dieser Legirungen ist zumeist niedriger als berechnet; die Legirung  $Pb(NO_3)_2 + KNO_3$  hat SG. 2,1328, berechnet 2,149. Diese Legirungen werden eutektische Verbindungen genannt (Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462); für Gemenge gleicher Gewichte von  $Pb(NO_3)_2$  und  $NaNO_3$  hatte Maumené (C. r. 97. 45, 1215) S. resp. Erstarrungspunkt 282°, von  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KNO_3$  und  $NaNO_3$  259° gefunden. Ueber Leitfähigkeit der mit  $KNO_3$  gemischten Lsgn. von  $Pb(NO_3)_2$  siehe Bouty (C. r. 103. 39).

**Basische Bleinitrate.**  $2PbO \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$  oder  $Pb(NO_3)(OH)$  entsteht beim Kochen gleicher Mengen von  $Pb(NO_3)_2$  und  $PbO$  (Chevreul, A. ch. 83. 70); durch Erhitzen einer Lsg. von  $Pb(NO_3)_2$  mit Bleiweiss unter Entweichen von  $CO_2$  (Pelouze, A. ch. [3] 4. 107); durch partielle Fällung von  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. mit  $NH_3$  (Berzelius, Gilb. 46. 142), mit  $KOH$  (Ditte, C. r. 94. 1180); beim Kochen von  $Pb(NO_3)_2$  mit  $ZnO$  (Persoz, A. ch. 58. 191); durch Fälln. von  $KNO_3$  oder  $Pb(NO_3)_2$  mit basischem Bleiacetat (Löwe, J. pr. 98. 387; Guignet, C. r. 56. 358); durch Lösen von  $PbO$  in  $NH_4 \cdot NO_3$  (Ville, C. r. 100. 639); durch Eintragen von  $PbO$  in Lsg. von  $Cd(NO_3)_2$  oder von  $CdO$  in Lsg. von  $Pb(NO_3)_2$  (Klinger, B. 1883. 997).

Beim Erkalten der heissen Lsg. entstehen weisse Körner und perlmutterglänzende Blättchen (Berzelius), ziemlich grosse, stark glänzende Säulen, auch feine Schuppen (Löwe); beim mehrmonatlichen Stehen des mit  $NH_3$  entstehenden Niederschlages mit viel  $H_2O$  bilden sich schöne, glänzende Kryst. von SG. 5,930 bei 0° (Ditte); ist wahrscheinlich dimorph (Wakemann und Wells, Am. 9. 299); verliert  $H_2O$  erst zwischen 160 und 190°; bei 200° entwickelt es  $NO_2$  und wird gelb (Pelouze);  $CO_2$  entzieht 1 At.  $PbO$  (Chevreul). In  $H_2O$  unlösl.; 1 Thl. in 5,15 Thln. bei 19,2° (Pohl, A. W. 6. 2. Abth. 597); durch  $KOH$  in geringem Ueberschuss wird es in  $6PbO \cdot N_2O_5$  verwandelt (Ditte). Die Bildungswärme ist für  $(PbO, HNO^3)$  24250 cal., für  $(Pb, H, O^2, NO^2)$  118160 cal., für  $(PbO, HNO^3, Aq)$  16770 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337).

$3PbO \cdot N_2O_5$ , sogen. Drittelnitrat, entsteht durch Fälln. der Lsg. von  $Pb(NO_3)_2$  mit  $NH_3$  in geringem Ueberschuss (Berzelius, Gilb. 46. 142); durch Fälln. von basischem Bleiacetat mit Lsg. von  $KNO_3$  (A. Vogel, A. 94. 97). Weisses Pulver; wird beim schwachen Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder weiss; gibt beim stärkeren Erhitzen unter Verlust von  $NO_2$  und  $O$  gelbes  $PbO$  (Berzelius). In  $H_2O$  etwas mehr lösl. als das vorige Salz; kryst. in kleinen, harten Säulen von schwach bläulichem Stiche; lösl. in basischem Bleiacetat;  $CO_2$  fällt aus der Lsg.  $PbCO_3$  (Löwe, J. pr. 98. 387).

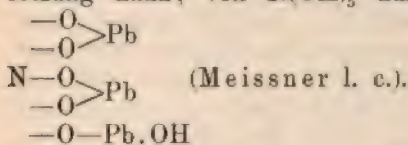
$3PbO \cdot N_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ . Das nach Löwe (l. c.) bereitete Salz enthält  $0,5H_2O$ , welches bei 115° vollständig entweicht; nach Löwe soll es  $H_2O$  enthalten, das erst bei 150 bis 160° entweicht (Smolka, M. 6. 195).

$10PbO \cdot 3N_2O_5 \cdot 4H_2O$  ist der beste Ausdruck für das nach Berzelius dargestellte Salz, und passt diese Formel besser, als die von

Löwe (l. c.), Vogel (l. c.), Meissner (J. 1876. 194), Morawski (J. 1880. 608) angenommene  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Wakemann und Wells, Am. 9. 299). Nach Smolka wäre das von Morawski aus Plumbonitratoglycerid erhaltene Salz  $\text{Pb}_5\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_{15}$  oder  $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

$3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Erhitzen der Mutterlauge von  $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre auf  $225^\circ$  als perlmutterglänzende, zu Warzen vereinigte Blättchen, die an der Luft sich rasch trüben (Ville, C. r. 100. 639).

$6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sogen. sechsbasisches Salz, entsteht nach Berzelius (l. c.) durch Füllen einer Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{NH}_3$  und zwölfstündige Digestion des Niederschlages mit  $\text{NH}_3$ ; durch Füllen der Lsg. der vorstehenden basischen Nitrate mit  $\text{NH}_3$  (Löwe l. c.); beim Einfließenlassen einer Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in die doppelte der zur Zersetzung erforderlichen Menge kalten  $\text{NH}_3$  (Geuther, A. 219. 56). Weisses Pulver von schwach schrumpfendem Geschmack; gibt in mässiger Hitze  $\text{H}_2\text{O}$  ab, wird gelb, beim Abkühlen wieder weiss (Berzelius, Löwe); verliert schon bei  $170^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und geht dabei in  $\text{Pb}_6\text{N}_2\text{O}_{11} = 6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  über (Geuther). Gibt mit  $\text{NaOH}$  gelbes  $\text{PbO}$ , indess  $\text{Pb}_6\text{N}_2\text{O}_{11}$  rothes  $\text{PbO}$  (siehe dieses) liefert (Geuther); durch Glühen wird gelbes  $\text{PbO}$  erhalten; gibt mit Aethyljodid im geschlossenen Rohre bei  $170^\circ$   $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Meissner, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. [2] 3. 2. Suppl.-Heft 26). Seine Zusammensetzung kann, von  $\text{N}(\text{OH})_5$  ausgehend, ausgedrückt werden durch



**Bleinitrosonitrate.** Durch Kochen einer Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Pb}$  erhielten Proust (1821), Berzelius (Gilb. 40. 194, 200; 46. 156), Chevreul (A. ch. 83. 72), Péligot (A. ch. 77. 87), Bromeis (A. 72. 38) eine Anzahl kryst. Verbindungen, die  $\text{PbO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in sehr wechselnden Mengen enthalten. Durch Lorenz (A. W. 84. 2. Abth. 1133) wurden diese Körper neuerlich untersucht und als Verbindungen von  $\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH}$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH}$  mit oder ohne überschüssiges  $\text{PbO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefasst. Da weder für die Reinheit der einzelnen beschriebenen Verbindungen, noch für deren Konstitution zwingende Beweise vorliegen, so werden hier dieselben bloss mit ihren empirischen Formeln aufgeführt; wo es möglich war, durch Umrechnung der betreffenden Formeln einen Vergleich zu ermöglichen, ist dies geschehen.

$4\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , eine Verbindung oder ein Gemenge von neutralem Nitrit und neutralem Nitrat, entsteht aus der Lsg. von  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Füllen der Hälfte des  $\text{PbO}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch  $\text{CO}_2$ , so lange  $\text{PbCO}_3$  sich ausscheidet (Berzelius); beim Abdampfen im Vakuum kommen citronengelbe Octaëder (Berzelius); nach Chevreul zuerst weisse Nadeln oder Schuppen, dann erst gelbe Octaëder. Nach Berzelius (l. c.) und Nicklès (C. r. 27. 244) sollen sie  $\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sein, können nach Nicklès mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zusammenkryst., sind nach Gebhardt und Gomès (C. r. 34. 187)



Gemenge von Nitrit und Nitrat. Bei Einwirkung von Pb auf  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ist keine solche Verbindung beobachtet (Lorenz l. c.).

$3\text{PbO} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , neutrales Bleikaliumnitrosotrat aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch grossen Ueberschuss von  $\text{KNO}_3$  (Lang, J. 1862. 162); lange, feine, strahlig vereinigte, orangegelbe Prismen; ziemlich schwerlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Einleiten von NO und Luft in mit überschüssigem KOH versetzte Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; breite, gelbe Prismen, die nur unter Zersetzung aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden können; verlieren bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ ; in mässig hoher T. erfolgt Zersetzung (Hayes, Sill. [2] 31. 226).

$4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , eine Verbindung von neutralem Nitrit und Nitrat mit PbO, bildet sich beim Digeriren der Lsg. von 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit 1 At. oder etwas mehr Pb in Form von Blech (Berzelius, Péligot) durch einige Stunden bei 70 bis  $75^\circ$ ; niedrigere T. ist vorzuziehen, da sonst basischere Verbindungen entstehen (Bromeis). Lorenz (l. c.) will durch Anwendung von 1 At. Pb als Spähne auf 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Verbindungen von der Formel  $6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3,75\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3,33\text{H}_2\text{O}$ ; durch Anwendung von 1,5 At. Pb annäherungsweise die Verbindung  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2,66$  oder  $3\text{H}_2\text{O}$  erhalten haben. Gelbe, glänzende Blätter oder lange, platte Nadeln (Berzelius); rhombische Prismen und Pyramiden (Bromeis); nach Lorenz bildet das Salz mit 6PbO rhombische, schwefelgelbe Tafeln, das Salz mit 4PbO sechseckige, citronengelbe Tafeln.  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht zum Theil bei  $100^\circ$  (Chevreul), erst über  $100^\circ$  (Péligot); nach Bromeis beginnt es, bei  $85^\circ$  sich zu zersetzen, schmilzt bei höherer T. im Krystallwasser. Lösl. in konz.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  mit gelber Farbe; in 80 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $23^\circ$  (Chevreul); in 85 Thln. von gewöhnlicher T., in 10,6 Thln. von  $100^\circ$  (Bromeis). Durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  gebildet (Péligot); durch  $\text{AgNO}_3$  fällt aus der Lsg. des Salzes  $\text{AgNO}_2$  (Gerhardt). Dasselbe Salz entsteht auch bei Einwirkung von Pb auf verd. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ , wobei 2 Aeq. Pb auf 1 Aeq. Ag gelöst werden; es wirkt dabei Pb schon bei gewöhnlicher T. auf gebildetes  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Senderens, C. r. 104. 504).

$7\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , früher als sogen. untersalpetersaures Blei bezeichnet, bildet sich bei Einwirkung von PbO (Péligot), von Pb auf das vorige Salz; ebenso beim Kochen von 2 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit 3 At. Pb und viel  $\text{H}_2\text{O}$  (Péligot). Nach Lorenz (l. c.) bilden sich bei Anwendung von 1,25 bis 1,50 At. Pb auf 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Gemenge von Nitrit, Nitrat und PbO, die 2 bis 5 Mol. Nitrit auf 3 bis 1 Mol. Nitrat enthalten. Die Salze von Péligot und Bromeis sind pomeranzengelbe, rhombische Säulen; die von Lorenz mit wachsendem Pb-Gehalte immer dunkler gelb gefärbte Blättchen, langgestreckte Tafeln bis hellorange, kompakte Nadeln. Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  erst über  $100^\circ$ ; lösl. in konz.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  werden  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  erhalten (Péligot).

$10\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei Anwendung von 1,75 bis 2 At. Pb auf 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; orangerothe Kryst. (Lorenz).

$14\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wie das vorige entstehend, orangerothe Kryst. (Bromeis).

$14\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

mit viel überschüssigem Pb durch mehrere Tage; hellziegelrothe, harte, rhombische Kryst. (Bromeis).

$16\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei Einwirkung von 1,5 bis 1,75 At. Pb auf 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; lebhaft rothe, rosettenförmig gruppirte Nadeln (Lorenz).

## Blei und Phosphor.

**Bleiphosphid.** Durch Einwirkung von P auf schmelzendes Pb; durch Erhitzen von feinvertheiltem Pb oder von  $\text{PbCl}_2$  mit P entsteht eine höchstens 15% P enthaltende bleigraue, schneidbare, unter dem Hammer zerbröckelnde Masse; ein  $\text{Pb}_3\text{P}_2$  würde 18,34% P verlangen (Pelletier, A. ch. 13. 114). Durch Reduktion von in KOH gelöstem PbO mit P beim Kochen entsteht ein Niederschlag, der 98 bis 99% Pb enthält, kein Phosphid ist (Oppenheim, B. 1872. 979). Durch Einleiten von  $\text{PH}_3$  in Lsg. von Bleiacetat entsteht ein brauner Niederschlag, der vor dem Löthrohr zu  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  verbrennt (H. Rose, P. A. 24. 326); nach Kulisch (Inaug.-Diss. Berlin 1885; A. 231. 327) ein Gemenge von Bleiphosphid mit Pb.

**Bleihypophosphit**  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Wässrige Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , mit PbO neutralisirt (H. Rose, P. A. 12. 288), oder mit frischgefälltem  $\text{PbCO}_3$  digerirt (Wurtz, A. 43. 327), gibt schwach sauer reagirende Krystallblätter oder kleine, rhombische Säulen. Bei 100° unverändert; gibt beim Erhitzen in der Retorte entzündlichen  $\text{PH}_3$  neben  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . Wlösl. in kaltem, leichter lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk.; dadurch aus wässriger Lsg. in perlgänzenden Schuppen fällbar. Beim Sättigen von wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_2$  mit PbO in der Kälte entsteht ein sauer reagirendes, saures Salz (Rose); basische Salze nicht darstellbar; Bleiessig wird durch  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  nicht gefällt; beim Erhitzen der gemischten Lsg. erfolgt Bildung von H und  $\text{PbHPO}_3$  (Rose, Wurtz).

**Bleiphosphit**  $\text{PbHPO}_3$ , neutrales Salz, entsteht durch Füllen von Bleiacetat mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  (Rose, P. A. 9. 42), durch unvollständige Neutralisation von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit  $\text{PbCO}_3$  (Rammelsberg, P. A. 132. 489), durch Füllen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Amat, C. r. 110. 901). Weisses, lockeres Pulver; enthält über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet noch 2,7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; gibt beim Erhitzen H (Rammelsberg), H und viel wenig entzündlichen  $\text{PH}_3$  (Rose l. c.); dabei sublimirt P, Rückstand besteht aus  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Phosphorblei (?) (Rammelsberg l. c.).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird zu  $\text{SO}_2$  reduziert (Wurtz, A. 43. 327); kalte  $\text{HNO}_3$  löst unverändertes Salz; beim Erhitzen bildet sich  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_7$  (Berzelius); in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wlösl. (Rose), daraus mit  $\text{NH}_3$  in weissen Flocken fällbar (Wurtz). Bildungswärme +1300 cal. (Amat l. c.).

**$\text{PbHPO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .** Durch überschüssiges  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fällt aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  in der Kälte ein krystallin. Niederschlag des Doppelsalzes; bildet sich auch beim Erkalten einer Lsg. von  $\text{PbHPO}_3$  in verd.  $\text{HNO}_3$ ; beim Schütteln von  $\text{HNO}_3$  mit festem  $\text{PbHPO}_3$ ; beim Erhitzen unter Explosion zersetzlich; durch  $\text{H}_2\text{O}$  in die beiden Salze spaltbar (Amat l. c.).



**$\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_4$** , saures Salz, entsteht durch Lösen von  $\text{PbHPO}_3$  in sehr konz. Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; scheidet sich beim Erkalten in schönen Kryst. ab; zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{PbHPO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; im Vakuum bei  $140^\circ$  gibt es 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab und geht in  $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ , Pyrophosphit, über, das mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{PbHPO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  zerfällt (A. mat l. c.).

**$3\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$** , basisches Salz. Aus basischem Bleiacetat und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  entsteht ein Salz von nicht ganz konstantem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt (Wurtz, A. ch. [3] 16. 214).

**$4\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , basisches Salz, bildet sich durch längere Digestion von  $\text{PbHPO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  und Waschen mit Alk.; durch Erhitzen in der Retorte entsteht H und ein Gemenge oder eine Verbindung von  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\text{PbO}$  (Rose, P. A. 9. 222).

### Bleiphosphate.

**Bleiorthophosphat.**  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , neutrales Orthophosphat; MG. 808,77; 100 Thle. enthalten 82,48  $\text{PbO}$ , 17,52  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{PbHPO}_4$ ; durch Fällen von Bleiacetat mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Berzelius), wobei freie Essigsäure entsteht; aus mit Essigsäure stark angesäuerter Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt Bleiacetat  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3$  auch  $4\text{H}_2\text{O}$  (Fischer, Pharm. Vierteljahrsschr. 15. 179). Weisses Pulver; bei  $130^\circ$  getrocknet verliert es beim Glühen noch etwas  $\text{H}_2\text{O}$  (Heintz, P. A. 73. 119); durch Glühen auf Kohle gibt es  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Pb} + \text{O}$  (Berzelius, Mitscherlich); durch  $\text{HNO}_3$  entsteht freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , wenn die Konzentration ausreichend ist, um alles  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  unlös. zu machen (Duvillier, C. r. 81. 1251).

**$\text{PbKPO}_4$**  bildet sich durch Schmelzen von  $\text{PbO}$  mit  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  als durch  $\text{H}_2\text{O}$  veränderlicher Körper (Ouvrard, C. r. 110. 1334).

**$\text{PbNaPO}_4$**  wird durch Schmelzen von  $\text{PbO}$  mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als kleine, glänzende Prismen erhalten; durch Zusatz von etwas  $\text{NaCl}$  entstehen grössere Kryst.; bei mehr  $\text{NaCl}$  Bleichlorophosphat (Ouvrard l. c.).

**$2\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2$**  entsteht durch Fällen einer Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  mit ungenügenden Mengen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Auskochen des Niederschlages und Waschen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$ ; beim Erhitzen unter Entwicklung von  $\text{PbCl}_2$  gelb werdend; vor dem Löthrohr erglüht und kryst. es (Heintz, P. A. 73. 119). Nach Gerhardt (A. ch. [3] 22. 505) soll es  $\text{Pb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2$  sein.

**$3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2$**  findet sich in der Natur als Pyromorphit, Braunbleierz, Grünbleierz; entsteht auch als Hüttenprodukt (Nöggerath, J. Min. 1847. Heft 1); ferner durch Schmelzen von 1 Thl.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  mit 7 Thln.  $\text{PbCl}_2$  im geschlossenen Tiegel (Manross, A. 82. 348); durch Erhitzen von  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  mit  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 451; C. r. 47. 985); durch Erhitzen von  $2\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2$  oder  $3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Heintz l. c.); durch Erhitzen von  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $250^\circ$  (Debray, A. ch. [3] 61. 419). Lange, lichtgelbe, durchsichtige, hexagonale Kryst. (gemessen); SG. 7,008 (Manross); feines Krystallpulver (Debray). Der natürliche Pyromorphit ist hexagonal; SG. 6,5 bis 7,1; Krystallformen bei G. Rose (P. A. 85. 294), Kennigott (A. W. 10. 2. Abth. 180).

$3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen einer kochenden Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  mit kochender Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  im Ueberschuss; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in verd.  $\text{HNO}_3$ ; konz.  $\text{HNO}_3$  gibt wlösl. Bleinitrophosphat (Heintz l. c.).

$\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird beim Füllen von überschüssigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als schnell sich absetzender, krystallin. Niederschlag erhalten; ganz unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ ; durch Kochen damit in  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zersetzt; von konz.  $\text{HNO}_3$  in der Wärme gelöst, kryst. beim Abkühlen in monoklinen Tafeln; beim Glühen verliert es  $\text{N}_2\text{O}_5$ , hinterlässt  $4\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (Gerhardt, A. 72. 83).

$\text{PbHPO}_4$ , erstes saures Orthophosphat, entsteht beim Füllen der kochenden Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Heintz, P. A. 73. 119); durch Erhitzen von  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $250^\circ$  (Debray, A. ch. [3] 61. 444). Glänzend weisser, krystallin. Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend; geht durch Glühen unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust in  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  über; schmilzt vor dem Löthrohr, erstarrt eckig-krystallin. (Fuchs, Schw. 18. 292); durch Kohle in starker Glühhitze zu Pb und P reduziert; durch Säuren zersetzlich, darin lösl.; nicht zersetzt durch Essigsäure; in KOH, NaOH,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Brett) lösl., durch viel  $\text{NH}_3$  daraus fällbar.

$\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , zweites saures Orthophosphat (?). Pb löst sich in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\text{PbHPO}_4$  sind darin wlösl.; die Lsg. gibt beim Abdampfen körnige Kryst.

$2\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  entsteht durch Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zur Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; beim Abdampfen einer Lsg. von  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  in  $\text{HNO}_3$ ; körnige Kryst., die an kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, an heisses  $\text{H}_2\text{O}$  fast alles  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  abgeben (Berzelius, A. ch. 2. 161). Aus heissen Lsgn. von  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  in  $\text{HNO}_3$  soll beim Abkühlen reines  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  kryst. (Dujardin, J. pr. 15. 309).

$4\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbO}$ , basisches Orthophosphat, bildet sich beim Glühen von  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; in der Hitze blassgelb, beim Erkalten weiss (Gerhardt l. c.).

**Bleipyrophosphate.**  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird durch Füllen einer Pb-Lsg. mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten; im Ueberschuss desselben lösl. (Stromeyer, Gerhardt, A. ch. [3] 25. 305); durch Schmelzen von PbO mit  $\text{KPO}_3$  und Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . (Ouvrard, C. r. 110. 1334); geht beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{PbHPO}_4$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über (Stromeyer). Weisses, amorphes Pulver, lösl. in  $\text{HNO}_3$ , KOH, unlösl. in  $\text{NH}_3$ , Essigsäure,  $\text{SO}_2$  (Schwarzenberg, A. 65. 133); orthorhombische Prismen, isomorph mit Ba- und Sr-Salz; SG. 5,8 bei  $20^\circ$  (Ouvrard); lösl. in verd. Säuren. Setzt sich beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $280$  bis  $300^\circ$  in  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_8$  (Reynoso, C. r. 34. 795), wohl richtiger  $\text{PbHPO}_4$  um.

$\text{PbNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$  fällt durch Kochen von  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit überschüssigem  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als körnige, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. weisse Masse (Gerhardt, A. ch. [3] 22. 506).

**Bleimetaphosphate.** Bleidimetaphosphat  $\text{PbP}_2\text{O}_6$  entsteht aus überschüssigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$  in kleinen, deutlichen Kryst.; mit



$(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_5$  als amorpher Niederschlag; schmelzbar in Glühhitze, zum durchsichtigen Glase erstarrend (Fleitmann, P. A. 78. 253).

**Bleidimetaphosphatammoniumdimetaphosphat**  $\text{PbP}_2\text{O}_6 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_5$  bildet sich bei Einwirkung des  $\text{NH}_4$ -Salzes auf  $\text{PbP}_2\text{O}_6$ ; auch auf Zusatz des  $\text{NH}_4$ -Salzes zu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Krystallpulver; in Säuren unlösl., bei  $150^\circ$  ohne Veränderung, verliert beim Glühen nur schwierig  $\text{NH}_3$  (Fleitmann l. c.).

**Bleitrimetaphosphat**  $\text{Pb}_3\text{P}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Krystallisieren einer gemischten Lsg. von  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  mit der äquivalenten Menge  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; wahrscheinlich monokline Kryst., die beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Fleitmann und Henneberg, A. P. 65. 304).

**Bleitetrametaphosphat**  $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  wird beim Erhitzen von  $\text{PbO}$  mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  unter Auflösung des anfangs sich ausscheidenden Salzes erhalten; die klare, geschmolzene Masse gibt beim Abkühlen grosse, säulenförmige Kryst.; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; schmilzt in starker Glühhitze, erstarrt bei raschem Abkühlen amorph. Durch Säuren leicht zersetzbar, durch Schwefelalkalien schon bei gewöhnlicher T. (Fleitmann, P. A. 78. 353).

**Bleisulfophosphat**  $\text{Pb}_3(\text{PS}_4)_2$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ , von welchem das Doppelte der theoretischen Menge zu nehmen ist; beide Substanzen müssen absolut trocken sein; das Erhitzen erfolgt zuerst im Sandbade, dann während 1 bis 2 Stunden auf dem Drahtnetz, zuletzt mit dem dreifachen Brenner über freier Flamme; die unmerklich sich vollziehende Reaktion ist vorüber, wenn sich kein  $\text{P}_2\text{S}_5$  mehr entwickelt. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Sulfosalz kryst., bei raschem Erkalten amorph ab; radialfaserige, metallglänzende, dem Antimonium crudum ähnliche Masse, zerrieben ein grünliches Pulver (Glatzel, Z. anorg. Ch. 4. 186).

### Salze der Amidophosphorsäuren.

**Phosphaminsaures Blei**  $\text{PO} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{O}_2\text{Pb}$  entsteht aus  $\text{NH}_4$ -Salz durch Fällen mit  $\text{Pb}$ -Salzen als weisser, voluminöser, in  $\text{NH}_3$  unlösl. Niederschlag (Schiff, A. 101. 299; 103. 168).

**Diamidopyrophosphorsaures Blei**  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{O}_2\text{Pb}$  entsteht wie voriges; weisses, körniges Pulver, wird durch  $\text{NH}_3$  zersetzt (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225).

**Triamidopyrophosphorsaures Blei**  $[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_2)_3\text{O}]_2\text{Pb}$  bildet sich aus der freien Säure mit durch  $\text{HNO}_3$  sauer gemachter Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; weisser Niederschlag (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 4. 1).

$[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{O}]_2\text{Pb}_3$ , basisches Salz, fällt aus freier Säure durch einen Ueberschuss von sauer gemachter Lsg. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; dichter, weisser Niederschlag (Gladstone und Holmes).

$[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_2) \cdot (\text{NH})_2\text{O}]_2\text{Pb}_3$ , basisches Salz, bildet sich beim Erwärmen der Säure mit basischem Bleiacetat (Gladstone und Holmes).

**Tetraphosphorpentazotsaures Blei**  $\text{P}_4\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_2)_2(\text{NH})_3\text{Pb}(\text{NH})$  fällt aus der Lsg. der Säure mit Bleiacetat; war nicht ganz rein (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

## Blei und Arsen.

**Bleiarsenide.** Geschmolzenes Pb nimmt As auf, wird dadurch spröde, von blättriger Struktur (Bolley). Durch Reduktion von  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$  im Kohlentiegel erhielt Fournet eine wenig duktile Verbindung von weissem Bruche, die in Weissglut As verliert.

**PbAs** (?) soll durch Reduktion von  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$  mit KCN als glänzender Regulus von SG. 9,55 entstehen (Descamps, C. r. 86. 1022, 1065).

**$\text{Pb}_3\text{As}_4$**  wird beim Ueberleiten von As-Dämpfen über im H-Strome erh. Pb, auch beim Zusammenschmelzen von Pb und As unter Borax in möglichst niedriger T. erhalten; SG. 9,65 (Descamps).

**$\text{Pb}_4\text{As}_3$**  bildet sich durch stärkeres Erhitzen von  $\text{Pb}_3\text{As}_4$ ; geht in noch höherer T. in  **$\text{Pb}_2\text{As}$**  über (Descamps).

**$\text{Pb}_2\text{As}_2$** , normales Arsenid, entsteht durch zweimaliges Pressen des Gemenges beider Körper in feinvertheilter Form unter 6500 Atm. als blättrig-krystallin. Metallblock (Spring, Bl. de l'acad. de Belg. [3] 5. 229).

**Bleiorthoarsenit**  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$  entsteht durch Fällen einer alkalischen PbO-Lsg. mit alkalischer Lsg. von  $\text{As}_4\text{O}_6$  als weisser, zuerst körniger, dann flockiger Niederschlag; schwärzt sich am Lichte; kaum lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; llösl. in  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure, etwas lösl. in KOH (Streng). Durch Fällen von basischem Bleiacetat mit siedender Lsg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (Kühn, A. P. 119. 267); auch mit  $\text{K}_2\text{HASO}_3$  (Filhol, J. Ph. [3] 14. 331).

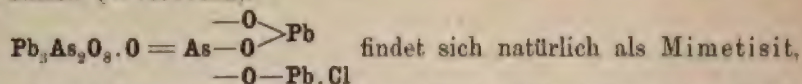
**Bleipyroarsenit**  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_5$  wird durch Fällen von basischem Bleiacetat mit  $\text{NH}_3$ , das mit  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ges. ist (Berzelius, A. ch. 11. 233); eines neutralen Pb-Salzes mit  $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_6$  (Filhol l. c.); durch Leiten von dampfförmiger  $\text{As}_4\text{O}_6$  über glühendes PbO (Simon, P. A. 40. 336) erhalten. Weisses Pulver; schmilzt zu einer sehr idioelektrischen, gelblichen, glasartigen Masse (Berzelius); in  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ -Salzen unlösl. (Wittstein).

**Bleimetaarsenit**  $\text{PbAs}_3\text{O}_4$  bildet sich durch Fällen eines neutralen Pb-Salzes mit heissges. Lsg. von  $\text{As}_4\text{O}_6$  in  $\text{NH}_3$  als weisses Pulver, wird beim Reiben stark elektrisch; schmilzt in hoher T. unter Abgabe von  $\text{As}_4\text{O}_6$  zu einem gelblichen, idioelektrischen Glase (Berzelius l. c.). Aus verd. Lsgn. fällt ein grobkörniges Krystallpulver, aus mikroskopischen, konzentrisch gruppirten Prismen bestehend; SG. 5,85 bei  $23^\circ$  (Schafarik, A. W. 47. 2. Abth. 256). Durch Fällen neutraler Pb-Salze mit  $\text{KAsO}_2$  (Filhol l. c.); aus Bleiacetat mit heissges. Lsg. von  $\text{As}_4\text{O}_6$  (Kühn l. c.). Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in NaOH, nicht in KOH (Reynoso, C. r. 31. 68).

**Bleiorthoarseniate.**  **$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$**  wird durch Fällen von basischem Bleiacetat mit  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$  unter Freiwerden von Essigsäure oder von neutralen Pb-Salzen mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$  neben sich bildendem  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  (Mitscherlich); durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf



$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$  (Berzelius) erhalten. Weisses, schmelzbares Pulver; färbt sich unter Schmelz-T. gelb (Graham); unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ -Salzen (Wittstein).



isomorph mit Pyromorphit (Schabus, P. A. 100. 297); SG. 7,0 bis 7,25; durch Zusammenschmelzen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$  (Lechartier, C. r. 65. 174; gibt bei Reduktion auf Kohle Arsenblei (Berzelius, H. Rose).

**Bleipyroarseniat**  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$  entsteht bei Einwirkung von Luft und wässriger Lsg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  auf Pb; beim Füllen von  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ; durch Füllen von überschüssigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Berzelius, Mitscherlich); von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Salkowski). Weisses, nach Salkowski krystallin. Pulver; leicht schmelzbar, kryst. beim Erstarren (Mitscherlich); kryst. nicht (Rose); wird durch Kohle unter Verflüchtigung von As zu Pb reduzirt (Rose); unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Essigsäure; lösl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ .

**Bleipyrosulfarsenit**  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$  findet sich natürlich als Dufrenoisit; entsteht durch Füllen von Pb-Salzen mit  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$  als rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag; leicht schmelzbar; beim Erkalten metallisch-graue Masse von glänzendem, krystallin. Bruche (Berzelius, P. A. 7. 147). Ueber Formen des rhombischen Dufrenoisit siehe vom Rath (P. A. 122. 380); SG. 5,549 (Damour), 5,616 (Landolt), 5,569 (vom Rath).

**Bleimetasulfarsenit**  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$ , natürlich als Sartorit oder Arsenomelan; rhombisch (vom Rath l. c.); SG. 5,393.

## Blei und Antimon.

Verbindungen von Pb und Sb siehe unten bei den Legirungen.

**Bleiorthoantimoniat**  $\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  als weisser, käsiger Niederschlag; durch Erhitzen unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  gelb werdend, nicht schmelzbar, durch Kohle zu Antimonblei reduzirbar (Berzelius). Dieselbe Verbindung findet sich natürlich als sogen. Bleiniere von SG. 4,60 bis 4,76 (Hermann, J. pr. 34. 179); 5,05 (Hedde, Phil. Mag. [4] 12. 126).

Durch Schmelzen von 1 Thl. Brechweinstein, 2 Thln.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 4 Thln.  $\text{NaCl}$  während 2 Stunden im Tiegel, Ausziehen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird ein feines, gelbes Pulver, das Neapelgelb, erhalten; sehr haltbare Oelfarbe. Andere Vorschriften zur Darstellung siehe bei Brunner (P. A. 44. 137), Stenhouse und Hallett (D. 162. 273).

**Bleimetaantimoniat**  $\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen eines Pb-Salzes mit  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  bei  $24^\circ$  als weisser Niederschlag; durch

Fällung in Siedehitze entsteht dasselbe Salz mit  $4\text{H}_2\text{O}$  (Fr. Ebel, Diss. Berlin 1890; Ch. C. 1891. 2. 414).

**Bleisulfantimonite** finden sich natürlich in grösserer Zahl: Boulangerit  $3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  ist Orthosulfantimonit; Zinckenit  $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  ist Metasulfantimonit; saure Salze sind Jamesonit  $3\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$  und Plagionit  $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; basische Salze sind Geokronit  $5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  und Meneghinit  $4\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ .

**Bleiorthosulfantimoniat**  $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_8$ . Durch Füllen von  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Schlippe'sches Salz) mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der bei Luftabschluss geglüht unter Verlust von  $\text{S}_2$  in Boulangerit übergeht; durch kochendes  $\text{KOH}$  wird der Niederschlag in unlösl.  $\text{PbS}$  und in Lsg. gehendes  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  gespalten. Beim Füllen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit Schlippe'schem Salz entstehen Niederschläge, die reicher an  $\text{PbS}$  sind (Rammelsberg, P. A. 52. 223).

## Blei und Wismuth.

Von Verbindungen beider Elemente mit S ist nur der Kobellit  $\text{Pb}_3\text{S}_6(\text{Bi}, \text{Sb})$  oder  $3\text{PbS} \cdot (\text{Bi}, \text{Sb})\text{S}_3$  bekannt.

## Blei und Kohlenstoff.

### Bleikarbonat.

$\text{PbCO}_3$ ; MG. 266,24; 100 Thle. enthalten 83,52  $\text{PbO}$ , 16,48  $\text{CO}_2$ .

**Vorkommen.** Neutrales Karbonat findet sich natürlich als Cerussit, Weissbleierz; auf in Pompeji gefundenen Bronzegegenständen wurde kryst.  $\text{PbCO}_3$  beobachtet, das aus dem  $\text{Pb}$ -Gehalte der Bronze innerhalb eines historisch feststehenden Zeitabschnittes sich gebildet hat (de Luca, C. r. 84. 1457).

**Bildung.** Entsteht durch Füllen neutraler  $\text{Pb}$ -Salze mit Alkalikarbonat im Ueberschusse; Berzelius (P. A. 47. 199) wendet  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  an, da beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  der Niederschlag etwas Fällungsmittel aufnimmt; Bette fällt  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , Mulder mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Nach Lefort (J. Ph. [3] 15. 26) ist nur der in der Kälte erzeugte Niederschlag  $\text{PbCO}_3$ ; in der Wärme entsteht basisches Salz  $3\text{PbO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; wird  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  im Ueberschuss zu heisser Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegossen, so entsteht nahezu reines  $\text{PbCO}_3$  (99,12%) (Phillips). Ueber Zusammensetzung unter verschiedenen Bedingungen erhaltener Fällungen vergl. Rose (P. A. 84. 59). Der aus Bleiacetat mit  $\text{CO}_2$  erhaltene Niederschlag ist krystallin. (Rose); bei sehr langsamer Bildung aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zeigen sich Kryst. von Form und Eigenschaften des natürlichen



Cerussits (Drevermann, A. 89. 33); ebenso durch Bildung auf galvanischem Wege (Becquerel, C. r. 34. 29).

**Eigenschaften.** Kryst. rhombisch, isomorph mit Aragonit  $\text{CaCO}_3$ , Strontianit  $\text{SrCO}_3$ , Witherit  $\text{BaCO}_3$ ; Krystallformen bei Mohs (Phys. Wien 1839. 2. 137); SG. 6,465 (Mohs), 6,60 (Smith); farblos, durchsichtig, diamantglänzend. Gefälltes  $\text{PbCO}_3$  ist ein weisses Pulver; SG. 6,4277; heissgefalltes bildet sehr kleine sechseckige Tafeln. Beim Erwärmen tritt Dissociation ein; die Spannungen der  $\text{CO}_2$  betragen bei  $150^\circ$  weniger als 30 mm, bei  $250^\circ$  75 mm, bei  $300^\circ$  erfolgt vollständige Zersetzung und die Spannung erreicht 2 Atm. (Joulin, Bl. [2] 19. 345); beim Glühen hinterbleibt  $\text{PbO}$ . Sehr unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , reichlicher in heissem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltendem; 1 Thl.  $\text{PbCO}_3$  bedarf 50551 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von mittlerer T., 23450 Thle. bei Gegenwart von wenig  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_4)\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_3$ , etwas weniger bei Gehalt an viel  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_3$  (Fresenius, A. 59. 124). Die Bildungswärme aus  $(\text{Pb}, \text{C}, \text{O}^2) = 169840 \text{ cal.}$ ,  $(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{CO}) = 140840 \text{ cal.}$ ,  $(\text{Pb}, \text{O}, \text{CO}^2) = 72880 \text{ cal.}$ ,  $(\text{PbO}, \text{CO}^2) = 22580 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337). Durch Kochen mit Alkalisulfaten entsteht kein  $\text{PbSO}_4$  (Rose, P. A. 95. 284).

**Verbindungen mit Salzen.**  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ . Bei der Einwirkung von KJ auf  $\text{PbO}_2$  und Einleiten von  $\text{CO}_2$  bei Luftzutritt oder bei Anwesenheit von  $\text{KHCO}_3$  erfolgt, wenn KJ nicht im Ueberschusse ist, Ausscheidung von J und krystallin. Doppelsalze; alle Oxyjodide geben bei längerer Einwirkung von überschüssigem  $\text{KHCO}_3$  dasselbe Salz (Ditte, C. r. 93. 64).

$4\text{PbCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  wird durch Füllen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kochen erhalten; entwickelt bei  $160^\circ$  15,18%  $\text{CO}_2$ , berechnet 14,99% (Berzelius, P. A. 47. 199).

$\text{PbCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ , natürlich als Plumbocalcit, isomorph mit Calcit.

$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$ , natürlich als Phosgenit oder Hornblei; Krystallformen bei Kokscharow (Petersb. Acad. Bl. 9. 231); SG. 6 bis 6,31; entsteht durch Kochen von  $\text{PbCO}_3$  mit  $\text{PbCl}_2$ -Lsg.; durch Erhitzen von 2 Thln.  $\text{PbCO}_3$  mit 3 Thln.  $\text{PbCl}_2$  auf  $180^\circ$  im geschlossenen Rohre; quadratische Blättchen, nicht ganz rein zu erhalten (Friedel und Sarasin, A. sc. ph. nat. Genève [3] 27. 5). Weisses, schweres Pulver. Natürliches und gefälltes sind leicht schmelzbar, geben in hoher T.  $\text{CO}_2$  und  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  (Döbereiner, Schw. 17. 251; Berzelius, Syst. d. Mineral. 241).

$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbBr}_2$ , Bildung und Verhalten wie bei der Cl-Verbindung (Löwig).

$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbJ}_2$  entsteht durch Kochen von  $\text{PbCO}_3$  mit  $\text{PbJ}_2$ -Lsg., so lange Ausscheidung von  $\text{PbJ}_2$  erfolgt; gelber, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich. Niederschlag (Poggiale, J. pr. 35. 329; Berzelius, Jahrb. 26. 248; Filhol, J. pr. 35. 282).

$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbSO}_4$ , natürlich als Lanarkit; monoklin (Brooke, Edinb. Phil. J. 3. 127; Beudant, Traité. Paris 1832. 366).

$3\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbSO}_4$ , natürlich als Leadhillit; rhombisch (Brooke l. c.; Haidinger, Edinb. Phil. Trans. 10. 217); auch als Susannit; Krystallformen vergl. bei Brooke (l. c.) und Kennigott (J. Min. 1868. 319);

entsteht durch Erhitzen von  $\text{PbCO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 200 bis 240°; hexagonale Prismen; Zusammensetzung sehr nahe der Formel entsprechend (Friedel und Sarasin l. c.).

**Saures Bleikarbonat.**  $\text{PbCO}_3$  ist in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  nur sehr wösl.; Lsg. enthält ca. 0,02%  $\text{PbO}$ ; gibt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  Fällungen (Yorke); frisch gefälltes  $\text{PbCO}_3$  löst sich reichlicher (0,05%); Bleiweiss ist in  $\text{H}_2\text{O}$ , das unter 4 bis 6 Atm. mit  $\text{CO}_2$  ges. ist, nur spurenweise lösl. (Wagner, Fr. 6. 167).

### Basisches Bleikarbonat.

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  ist der Hauptbestandtheil des Bleiweisses.

**Geschichtliches.** Bleiweiss war schon den Alten bekannt; im 4. Jahrh. v. Chr. beschreibt Theophrastus in seiner Schrift *περί λίθων* die Darstellung durch Einwirkung von Essig auf Pb; das abgekratzte Produkt wurde gerieben und mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Später wurde Bleiweiss mit Bleiacetat verwechselt; Bergman hat 1774 in seiner Abhandlung *De acido aëreo* gezeigt, dass Bleiweiss Karbonat, *Calx plumbi aërata*, ist (Kopp, Gesch. 4. 135).

**Darstellung. Aeltere Methoden.** Das Prinzip derselben ist, aus Pb und Essigsäure basisches Acetat zu machen und aus diesem durch  $\text{CO}_2$  basisches Karbonat zu fällen; das dadurch entstehende neutrale Acetat nimmt neuerdings Pb auf und bildet wieder basisches Acetat u. s. f. Zur Bildung ist die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  erforderlich; dieselbe wird nicht durch die Zersetzung der Essigsäure geliefert, wie Berzelius (Lehrb. 4. 509) annahm; ferner der Zutritt der Luft, resp. des O derselben, was durch die Versuche von Richardt (Franklin Journ. Juli 1839. 8), Hochstetter (J. pr. 26. 338), Pelouze (A. ch. [3] 4. 112) bewiesen wurde.

1. **Holländische Methode.** Nach dieser werden zu Spiralen gewundene Pb-Platten in glasierte, irdene, bis zu einer gewissen Höhe mit Bieressig gefüllte Töpfe eingestellt, diese mit Pb-Platten bedeckt, und eine grössere Zahl so beschickter Töpfe in lockere Haufen von Pferdemist oder gebrauchter Gerberlohe eingesetzt; die Zersetzung des Mistes begünstigt durch die dabei eintretende Erwärmung die Wirkung des Essigs auf das Pb und liefert gleichzeitig die  $\text{CO}_2$  zur Zersetzung des basischen Acetates; die Haufen müssen locker aufgeschüttet sein, damit der Luftzutritt ungehindert stattfinden kann. Nach vier bis fünf Wochen sind die Pb-Platten in Bleiweiss verwandelt, das mit  $\text{H}_2\text{O}$  angerührt durch Waschen von darin enthaltenem Bleiacetat befreit, zuletzt in kegelförmigen Töpfen getrocknet wird (vergl. Gentile, D. 63. 196; Lange, D. 180. 46).

2. **Deutsche Methode.** In geheizten Kammern, auf deren Boden sich Lohe und Essig befinden, werden Pb-Platten aufgehängt, auch Holzkästen, mit Essig und darüber hängenden Pb-Platten beschickt, zu mehreren in solche Kammern gebracht. Eine ähnliche Modifikation des holländischen Verfahrens siehe bei Richardson



(Phil. Mag. [3] 34. 116). Um die Wirkung der Essigsäure zu beschleunigen, empfiehlt Brumlen (D. 235. 71), statt Pb-Platten Draht zu benutzen, der durch Aufgiessen von geschmolzenem Pb in ein topfförmiges Sieb mit Löchern von 0,5 mm Durchmesser leicht zu erhalten ist. Die Gegenwart fremder Metalle im Pb wirkt gleichfalls beschleunigend; für einen Gehalt an Bi hat dies Endemann (Am. 6. 457) nachgewiesen. Nach Carter-Bell (nach einem Patente von Gardner, D. 252. 372) gelingt die Abkürzung des ganzen Prozesses auf ein Dritteltheil der für die deutsche Methode erforderlichen Zeit dadurch, dass die Pb-Platten auf Gestellen von Sn aufgehängt, bei 37,7° (100° F.) 15 bis 20 Stunden der Wirkung der Dämpfe von Essigsäure,  $H_2O$  und  $CO_2$  ausgesetzt werden, wodurch Bildung von basischem Acetat erfolgt; während 13 Tage erfolgt sodann Zufuhr von Essigsäure und  $CO_2$  allein, wobei die Bildung des Bleiweisses vor sich geht, das durch Einblasen von Luft und Wasserdämpfen bei 48,8 bis 54,4° (120 bis 130° F.) getrocknet wird. Das Produkt ist rein weiss, ein sehr feines Pulver.

Neuere Methoden. Es wird direkt aus Essig und Bleiglätte oder neutralem Bleiacetat und Glätte basisches Acetat hergestellt und durch  $CO_2$ , die durch Verbrennen von Kohle erhalten wird, auch durch natürlich vorkommende  $CO_2$ , die Fällung von Bleiweiss eingeleitet, die vom Bleiweiss getrennte Lsg. von neutralem Acetat wird neuerlich mit Glätte ges. und auf die gleiche Art behandelt. Dieses von Thénard (Traité de chim. 6. Ed. 3. 158) in Vorschlag gebrachte und von Roard ausgeführte Verfahren wird gewöhnlich als französische Methode bezeichnet. Das von Benson (D. 74. 223) eingeführte englische Verfahren unterscheidet sich nur dadurch, dass die Fällung von Bleiweiss nicht aus Lsgn. von basischem Acetat erfolgt, sondern dass Bleiglätte mit der Lsg. von 1% Bleiacetat zu einem Brei angerührt unter fortwährendem Umrühren mit  $CO_2$  bis zur Sättigung behandelt, sodann mit  $H_2O$  gemahlen und geschlämmt wird; dabei gehen die Acetate fremder Metalle in Lsg. (siehe Schubarth, J. pr. 24. 328). Statt Bleiacetat und  $PbO$  können nach Kubel (B. 1886. 638; Pat.) auch Magnesiumacetat und  $PbO$ , von dem sich 1 bis 1,5 Thle. auf 1 Thl. festes Acetat lösen, benutzt werden; durch Einleiten von  $CO_2$  bis zum Schwinden der alkalischen Reaktion wird ein Bleiweiss gefällt, das amorph, nicht krystallinisch ist und grosse Deckkraft (vergl. Eigenschaften) besitzt; die davon abfiltr. Lsg. von Acetat wird wieder benutzt. Löwe (D.R.P. Nr. 42307) löst 50 Thle. Bleiacetat oder 43,5 Thle.  $Pb(NO_3)_2$  in 250 bis 300 Thln.  $H_2O$ , fügt allmählich 28 Thle. festes  $NaHCO_3$  oder eine Lsg. von 8 Thln. wasserfreiem  $Na_2CO_3$  in 8 Thln.  $H_2O$  und 9 bis 10 Thle. festes  $NaHCO_3$  zu; der Niederschlag von  $PbCO_3$  wird gewaschen, aus dem Filtr. Natriumacetat, resp.  $NaNO_3$  gewonnen. Durch Lösen von 25 Thln. Bleiacetat in 125 bis 150 Thln.  $H_2O$  und Zufügen von 15 Thln. fein geriebener Glätte wird eine Lsg. von basischem Bleiacetat bereitet, diese dem  $PbCO_3$  zugesetzt, gut umgerührt, das Bleiweiss absitzen gelassen, gesammelt und gut abgepresst; die Mutterlauge, die Bleiacetat enthält, wird wieder benutzt. G. Bischof (Pat.-Bl. 12. 538; D.R.P. Nr. 56517) reduziert Glätte bei 250 bis 300° mit Wassergas zu Metall, oxydirt dieses in feuchter Luft zu Blei-

hydroxyd und führt dieses, mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Zucker und Essigsäure oder mit Bleiacetat gemischt, durch  $\text{CO}_2$  in Bleiweiss über. Mac Ivor und W. Smith (Ch. Soc. Ind. 11. 45) tragen gepulverte Glätte in Lsg. von Ammoniumacetat ein, erw. auf 60 bis 100°, wobei schnelle Lsg. erfolgt; die durch eine Filterpresse filtr. klare Lsg. des dreibasischen Salzes wird mit  $\text{CO}_2$  behandelt, wobei zuerst  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , weiterhin durch Umsetzung Ammoniumacetat und Bleiweiss entstehen; das Einleiten von  $\text{CO}_2$  wird sistirt, so lange die Flüss. noch schwach alkalisch ist; Produkt sehr basisch, von grosser Reinheit; durch fraktionelle Fällung können Cu und Fe, die eine gelbliche oder braune Färbung des Bleiweisses veranlassen würden, entfernt werden; der zuerst entstehende Niederschlag ist weiss, das Nachprodukt gefärbt; Cu bleibt fast bis zum Schlusse in Lsg. (W. Smith und Elmore, Ch. Soc. Ind. 11. 45).

Andere Methoden. Die Benutzung von Essigsäure oder Acetaten in der Fabrikation kann auf verschiedene Weise umgangen werden. Nach Pechtl (J. pr. 2. 164) wird fein granulirt. Pb unter Zutritt der Luft durch wässrige Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , nach Gannal und Versepuy (C. r. 16. 1327), Wood (D. 54. 127), Gannal (D. 106. 273), Girard (Bl. [2] 8. 456) durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  unter fortwährendem Umrühren in Bleiweiss verwandelt. Mit Alkalikarbonat geschmolzenes Pb wird ausgegossen, unter häufigem Besprengen mit  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft liegen gelassen; geht dabei unter Anziehung von  $\text{CO}_2$  in weiches, zerreibliches Bleiweiss über (Astrop und Parker, Ch. Soc. Ind. 11. 45).

Durch Einwirkung von NaCl wird aus Glätte basisches Chlorid hergestellt, dieses durch  $\text{CO}_2$  und Kreide zersetzt (Tourmentin, Lond. J. of arts 1848. 269), oder es wird aus 4 Thln. gepulverter Glätte und einer Lsg. von 1 Thl. NaCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 16 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  basisches Chlorid und durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  bis zur Neutralisation Bleiweiss erhalten (Millner, D. 224. 231). Aus gerösteten Pb-Erzen zieht KOH PbO aus, das durch  $\text{CO}_2$  gefällt wird (Spence, Ch. N. 14. 148). Nach Lewis (Ch. Z. 1880. 522) bildet sich beim Erhitzen von mit Kohle gemengtem Bleiglanz in einem heissen Luftstrom direkt Bleiweiss. Aus  $\text{PbSO}_4$  wird durch Erhitzen mit NaOH  $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  und daraus durch Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sehr reines Bleiweiss von grosser Deckkraft gewonnen (Bronner, Pat.-Bl. 11. 570; D.R.P. Nr. 52562). Auch die Anwendung elektrischer Ströme hat in der Fabrikation mehrfach Eingang gefunden. Beim Durchleiten eines Stromes durch eine Lsg. von Natriumacetat unter Anwendung von Pb-Platten als Elektroden bildet sich am + Pole Bleiacetat, am - Pole NaOH; wird die Flüss. sodann gut gemischt und  $\text{CO}_2$  eingeleitet, so fällt Bleiweiss aus (Roth und Sylvester, D. 252. 372; Pat.); vergl. auch de Ferranti und Noad (Pat.-Bl. 14. 700; D.R.P. Nr. 69044), Stevens (l. c. 14. 508; D.R.P. Nr. 68145), Browne (Ch. Soc. Ind. 12. 701; E.P. 8345). Wird durch Lsgn. von  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zwischen Pb-Elektroden ein Strom passiren gelassen und gleichzeitig  $\text{CO}_2$  eingeleitet, so fällt sehr reines Bleiweiss nieder, das nur mehr zu waschen und zu trocknen ist (Tibbits, Pat.-Bl. 12. 18; D.R.P. Nr. 54542).

Eigenschaften. Weisses, dichtes, schweres, amorphes Pulver; aus nicht kryst. durchsichtigen, runden oder ovalen Kügelchen von



0,00001 bis 0,00003 Zoll Durchmesser bestehend (Hochstetter, J. pr. 26. 338); besitzt von allen weissen Farben die grösste Deckkraft. Nach Löwe (Pat.-Bl. 9. 770; D.R.P. Nr. 45259) vermindert ein Gehalt von neutralem  $\text{PbCO}_3$  die Deckkraft merklich; durch Behandeln von derartigem Bleiweiss mit Lsgn. basischer Pb-Salze wird ein gut deckendes Produkt erhalten. Das geringere Deckvermögen von nach den jetzigen Methoden dargestelltem Bleiweiss soll nicht in Aenderungen der Fabrication begründet sein, sondern in der veränderten Beschaffenheit des zum Anreiben der Farbe benutzten Leinöles, das früher durch kaltes Pressen der Samen, jetzt durch heisses Pressen zwar in grösserer Menge, aber von geringerer Qualität gewonnen wird; ferner darin, dass früher nur trockenes Bleiweiss verrieben wurde, jetzt aber gewöhnlich feuchtes (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 23. 119; Ch. Z. 1891. 1. 682). Im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet verliert es bei 100 bis 104,5° kein  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei 155° alles  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 183° auch schon  $\text{CO}_2$  (Phillips, Soc. 4. 165). Den Analysen (vergl. Hochstetter und Link, A. 46. 232; Mulder, A. 33. 242; Phillips l. c.; Hofmann, Z. Ph. 1853. 187) zufolge besteht die weitaus grösste Menge des Handelsproduktes aus  $3\text{PbO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Spuren von  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ; im holländischen auch mit Spuren von Pb und PbS; englische Sorten enthalten zuweilen auch  $4\text{PbO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $6\text{PbO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sind somit weniger basische Verbindungen. Wigner und Harland (D. 226. 82) betrachteten es überhaupt nicht als eine besondere Verbindung, sondern als ein Gemenge von  $\text{PbCO}_3$  und PbO.

**Verwendung.** Bleiweiss findet, obwohl es giftig ist, als Anstrichfarbe ausgebreitete Verwendung. Auch dient es zu Pflastern und Salben.

**$2\text{PbO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**  entsteht aus Pb durch Einwirkung feuchter Luft (Delaville, N. Gehl. 2. 682; Becquerel, A. ch. 54. 146; Yorke, Phil. Mag. 5. 82; Bonsdorff, P. A. 40. 207); bei der Einwirkung von Luft auf mit  $\text{H}_2\text{O}$  bedecktes PbO, wobei es aufschwillt und zu Flocken zerfällt (Bonsdorff l. c.). Weisses Pulver von geringerer Deckkraft als Bleiweiss; nimmt, längere Zeit der Luft ausgesetzt, etwas  $\text{CO}_2$  auf; in  $\text{H}_2\text{O}$  nur spurenweise lösl. (Yorke l. c.). Die Zusammensetzung ist nach Stalman (D. 180. 366) sehr schwankend; PbO von 75,08 bis 87,96%,  $\text{CO}_2$  von 4,61 bis 20,32%,  $\text{H}_2\text{O}$  von 4,60 bis 7,43%; somit wahrscheinlich nur ein Gemenge mehrerer Verbindungen.

## Blei und Cyan.

**Bleicyanid**  $\text{Pb(CN)}_2$  entsteht durch Fällung von Bleiacetat mit HCN als weisser, dicker Niederschlag; sehr wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , reichlicher lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (F. und E. Rodgers); auch aus Bleiacetat mit  $\text{Ca(CN)}_2$  (Scheele); aus  $\text{Pb(NO}_3)_2$  mit HCN (Wittstein). Weisses Pulver, gibt beim Glühen unter Luftabschluss N und ein Gemenge von Pb und C, das in nicht zu hoher T. dargestellt, pyrophorisch ist (Berzelius). Durch Cl wird in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes

$\text{Pb}(\text{CN})_2$  in  $\text{PbCl}_2$  und freies  $(\text{CN})_2$  zerlegt;  $\text{CNCl}$  entsteht erst, wenn alles  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  zerlegt ist (Liebig, P. A. 15. 571); durch kalte verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es unter Entwicklung von  $\text{HCN}$  zersetzt (Gmelin). Gibt mit  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  Verbindungen, die durch Fällung der Lsgn. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{Zn}(\text{CN})_2, 2\text{KCN}$  resp.  $\text{Cd}(\text{CN})_2, 2\text{KCN}$  als weisse Niederschläge erhalten werden; ersterer ist  $\text{Pb}(\text{CN})_2, 2\text{Zn}(\text{CN})_2$ , letzterer frisch gefällt  $2\text{Pb}(\text{CN})_2, \text{Cd}(\text{CN})_2$ , nach dem Auswaschen  $4\text{Pb}(\text{CN})_2, \text{Cd}(\text{CN})_2$  (Rammelsberg, P. A. 42. 114).

**Basisches Bleicyanid**  $\text{Pb}(\text{CN})_2, 2\text{PbO}$ . Aus Bleiacetat-Lsg. fällt  $\text{HCN}$  auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  einen gelblichweissen Niederschlag (Kugler, A. 66. 63; Erlenmeyer, J. pr. 48. 356). Die Bildungswärme aus  $2\text{PbO} + \text{Pb} + (\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} = 17800 \text{ cal.}$  (Joannis, A. ch. [5] 26. 482).

**Bleichlorocyanid**  $2\text{Pb}(\text{CN})_2, \text{PbCl}_2$  wird durch Vermischen der Lsgn. der beiden Salze erhalten (Grissom und Thorp, Am. 10. 229).

**Bleicyanat**  $\text{Pb}(\text{CNO})_2$  fällt aus Lsgn. von Bleiacetat durch Lsg. von  $\text{KCNO}$  als dicker, weisser Niederschlag, der sich rasch absetzt und feine Nadeln, ähnlich dem  $\text{PbCl}_2$  darstellt. Aus rohem  $\text{KCNO}$  entfernt man durch Fälln mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  zuerst  $\text{CO}_2$ , das Filtrat wird mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gefällt (Williams, Z. 1868. 352). In trockenem Zustande sehr beständig; bei Luftabschluss erh. schmilzt es unter Zersetzung und Bildung von  $\text{Pb}$  neben  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  (wahrscheinlich); bei Luftzutritt erh. entzündet es sich und unter Funkensprühen entsteht metallisches  $\text{Pb}$ ; durch  $\text{H}_2\text{S}$  wird es leicht zersetzt; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Wöhler, Gilb. 73. 166).

**Bleicyanurat**  $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Eintröpfeln von basischem Bleiacetat in überschüssige, kochend ges. Lsg. von Cyanursäure; durch Eingiessen von kochender wässriger Lsg. von Cyanursäure in wässrige Lsg. von Bleiacetat; durch Fälln von Bleiacetat mit  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3(\text{NH}_4)_3$ ; durch Absättigen von kochender wässriger Lsg. von Cyanursäure mit  $\text{PbCO}_3$ . Schwerer, krystallin. Niederschlag, aus mikroskopischen, farrenkrautartig angeordneten Säulen bestehend. Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  erst über  $100^\circ$ ; bei  $250^\circ$  beträgt der Verlust 1 At.  $\text{H}_2\text{O}$ ; das zweite At. entweicht erst in höherer T. unter Zerfall der Verbindung; im H-Strome erh. hinterlässt es reines  $\text{Pb}$  (Wöhler, A. 62. 241).

**Bleisulfocyanid, Bleirhodanid**  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ . Durch Mischen der Lsgn. von Bleiacetat und  $\text{KCNS}$  und starkes Schütteln erfolgt Abscheidung von glänzenden, gelben Kryst., welche allmählich grösser werden. Bei Luftabschluss erh. entwickeln sie unter starkem Aufblähen  $\text{CS}_2$  und  $\text{S}$ , poröses, metallglänzendes  $\text{PbS}$  bleibt zurück (Liebig, P. A. 25. 546); durch trockenes  $\text{Cl}$  erfolgt Zersetzung in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $(\text{CN})_3\text{Cl}_3$ ; mit  $\text{HNO}_3$  mässig erw. tritt plötzlich unter heftiger Reaktion Bildung von  $\text{PbSO}_4$  ein; in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltes Salz wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  nur sehr wenig zersetzt (Völkel, P. A. 58. 135). In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., wird beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Liebig). Die Bildungswärme für  $\text{Pb} + \text{S} + (\text{CN})_2 = 46000 \text{ cal.}$ , die Neutralisationswärme von  $2\text{CNSH}$  durch  $\text{PbO} = 24200 \text{ cal.}$  (Joannis, A. ch. [5] 26. 482).

**Basisches Bleisulfocyanid**  $\text{Pb}(\text{CNS})_2, \text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus Bleiacetatlg. und  $\text{KCNS}$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  als weisser, käsiger Niederschlag, der beim Trocknen gelblich, pulverig wird. Gegen  $\text{Cl}$  und  $\text{HNO}_3$  verhält es sich wie das vorige Salz (Liebig, P. A. 15. 546).

$\text{Pb}(\text{CNS})_2, \text{PbCl}_2,$

$\text{Pb}(\text{CNS})_2, \text{PbBr}_2,$



$\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot \text{PbJ}_2$  entstehen auf Zusatz von KCNS-Lsg. zu Lsgn. von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$  (Grissom und Thorp, A. 10. 229).

Ferrocyan und Ferrieyanverbindungen des Pb siehe bei Fe.

## Blei und Silicium.

**Siliciumblei.** Nach Berzelius (P. A. 1. 220) vereinigen sich die beiden Elemente in der Löthrohrflamme zu einer geschmeidigen Legirung oder Verbindung; Winkler (J. pr. 91. 193) konnte weder bei Rothglut unter einer Decke von Kryolith, noch in Schmelz-T. in einer Atm. von H eine Vereinigung erzielen; auf geschmolzenem Pb schwimmt Si selbst nach langer Zeit unverändert.

**Bleisilikat.**  $\text{PbO}$  und  $\text{SiO}_2$  schmelzen zu einem Glase zusammen; das SG. eines gelb gefärbten wurde zu 4,7304 bei  $18^\circ$ , eines karneol-farbenen zu 4,6841, eines schwarzen zu 4,6709 gefunden; die Zusammensetzung aller soll 65  $\text{PbO}$  und 35  $\text{SiO}_2$  gewesen sein (Elsner, P. A. 115. 508). Glas aus gleichen Theilen  $\text{PbO}$  und  $\text{SiO}_2$ , sowie  $\text{PbO}$ -reicherer läuft in Stadtluft nicht an; wohl aber ein Glas aus 8 Thln. von diesem und 1 Thl.  $\text{KOH}$  (Faraday, P. A. 18. 568). Aus  $\text{PbSiF}_6$  wird durch  $\text{NH}_3$  ein Niederschlag gefällt, der  $\text{PbO}$  und  $\text{SiO}_2$  enthält.

**Bleialkalisilikat, Bleiglas.** Durch Schütteln, rascher beim Erwärmen nimmt Wasserglaslsg.  $\text{PbO}$  auf, verwandelt sich dadurch in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen Masse eintrocknet (Fuchs, Kastn. 5. 401). Durch Zusammenschmelzen von  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , resp. deren Karbonate, entstehen Gläser, die grösseres SG., stärkeres Lichtbrechungsvermögen, geringere Härte und niedrigeren S. als  $\text{Pb}$ -freie Gläser besitzen; je reicher an  $\text{Pb}$  sie sind, desto leichter laufen sie an; bei höherem  $\text{Pb}$ -Gehalte besitzen sie gelbe Farbe; ist metallisches  $\text{Pb}$  in ihnen vorhanden, so ist die Farbe grün. Derartige Gläser werden Krystallglas, Flintglas, Mainzer Fluss, Glasuren genannt; letztere enthalten überdies gewöhnlich  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Nach Merz (Bayr. Kunst- u. Gew.-Bl. 1860. 4) werden sie auch durch Zusammenschmelzen von Wasserglas und Mennige erhalten. Von schmelzendem Glase wird metallisches  $\text{Pb}$  so, wie andere Metalle ( $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ), gelöst und bei raschem Abkühlen der Masse in diesem Zustande fixirt; da das  $\text{Pb}$  keine Zeit hat, in einen anderen Molekularzustand überzugehen, ist das Glas weiss. Wird solches Glas nur bis zum beginnenden Erweichen erh., so wird es schwarz, bleibt dabei durchsichtig, und selbst unter dem schärfsten Mikroskope sind keine Ausscheidungen darin zu erkennen, doch kann die Lsg. des  $\text{Pb}$  keine vollständige mehr sein (Ebell, B. 1883. 2429).

**Kieselfluorblei**  $\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{PbO}$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; trocknet zu einer durchscheinenden, in  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig lösl., gummiartigen Masse ein (Berzelius); aus nicht übersättigten Lsgn. bilden sich monokline Säulen (Marignac, A. Min. [5] 15. 251); die Kryst. werden an der Luft feucht, verlieren ihr Krystallwasser bei T., bei welchen Zerfall unter Entwicklung von  $\text{SiF}_4$  eintritt.

**PbSiF<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O.** Durch Verdunsten der Lsg. an der Luft bilden sich ebenfalls monokline, ziemlich grosse Kryst.; S. unter 100°; verlieren H<sub>2</sub>O erst beim Zerfallen des Salzes; weit unter Rothglut hinterlassen sie PbF<sub>2</sub> (Marignac l. c.).

### Blei und Titan.

**Fluortitanblei** PbTiF<sub>6</sub>; kleine farblose Kryst., lösl. in H<sub>2</sub>O, von saurem, dann süßem und schrumpfendem Geschmack (Berzelius, P. A. 4. 5).

### Blei und Zirkonium.

Durch Zusammenschmelzen von natürlichem Zirkon (ZrO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub>) mit 2PbO entsteht eine gelbe, durchscheinende, fettglänzende, gummiguttähnliche Masse; mit 1PbO erfolgt nur Erweichen des Zirkons zu einem steifen Brei, der zur wachsgelben, undurchsichtigen Masse erstarrt (Berthier, A. ch. 59. 193).

### Blei und Zinn.

Die Verbindungen der beiden Metalle siehe bei den Legirungen; ob Verbindungen von PbO mit SnO und SnO<sub>2</sub> existiren, ist ungewiss. Nach Streng wird eine Lsg. von PbO in KOH durch eine Lsg. von SnO in KOH gefällt; durch Zusatz von K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> zu Lsgn. von Pb-Salzen fällt nur wenig weisser Niederschlag aus (Moberg). Gemische von PbO und SnO<sub>2</sub> schmelzen für sich oder mit SiO<sub>2</sub> und Alkalien zu weissen, undurchsichtigen Massen zusammen, die zur Herstellung von Zifferblättern und sonstigem weissem Email Verwendung finden.

### Blei und Kalium.

**Bleioxydkali,** Kaliumplumbit. Durch Lösen von PbO in KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bildet sich eine gelbe, nicht kryst. Flüss. (Karsten, Scher. J. 5. 575); beim Kochen von Bleiweiss mit KOH eine farblose, beim Abkühlen silberweisse Schuppen gebende Lsg., die beim Verdunsten eine bräunlichrothe, schuppige, in H<sub>2</sub>O fast ganz lösl. Masse zurücklässt; P oder Zn fallen daraus metallisches Pb (Klaproth, A. Gehl. 2. 501), ebenso Sn (Fischer, P. A. 9. 263); Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chancel, C. r. 43. 927); SnO, SnO<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Streng, A. 129. 238) in alkalischer Lsg.

**Kaliumplumbat** K<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O wurde schon von Frémy (C. r. 15. 1109) durch Glühen von PbO<sub>2</sub> mit KOH erhalten. Nach Seidel (J. pr. [2] 20. 200) entsteht es beim Eintragen von PbO<sub>2</sub> in kleinen Portionen in KOH, das mit wenig H<sub>2</sub>O in einem Ag-Tiegel geschmolzen ist, als grüne Masse. Abscheidung von gelbem PbO, die nach Frémy



dabei eintreten soll, erfolgt nur bei starkem Erhitzen oder bei Anwendung von wasserfreiem KOH. Die in wenig  $H_2O$  gelöste Schmelze scheidet beim Verdunsten wohlausgebildete, farblose, durchsichtige, quadratische Kryst. (gemessen von Klien) von bis 6 mm Länge ab; dieselben verwittern, bräunen sich durch Ausscheidung von  $PbO$ ; durch  $H_2O$  werden sie zersetzt; in nicht zu verd. Lsg. von KOH sind sie unverändert lösl. Geuther (A. 219. 56) erhielt durch Einwirkung von Luft auf in geschmolzenem KOH gelöstes  $PbO$  tombakbraune, sechseckige Täfelchen von  $K_2PbO_3$ . Bei Einwirkung von O statt Luft entsteht eine dunkle Krystallisation von  $K_2PbO_3 + PbPbO_3$ . Mit Alkaliumplumbaten gebeizte Baumwolle wird beim Auswaschen mit viel  $H_2O$  in Folge des durch Dissociation gebildeten  $PbO_2$  oxydirt und theilweise zerstört; mit Bleioxydkali, Plumbiten, tritt zwar auch Dissociation ein, das  $PbO$  zerstört jedoch die Faser nicht (Bonnet, C. r. 117. 518).

### Blei und Natrium.

**Bleioxydnatron**, Natriumplumbit. Bildung wie Bleioxydkali (Karsten).

**Natriumplumbat**  $Na_2PbO_3$  (?) entsteht wie das K-Salz als feines Krystallpulver; enthält stets  $Na_2CO_3$ , weshalb die Formel nicht sicher ermittelt ist.

### Blei und Calcium.

**Bleioxydkalk**, Calciumplumbit.  $PbO$  löst sich beim Erwärmen in Kalkasser mit gelber Farbe; beim Verdunsten scheiden sich spießige Kryst. aus; unlösl. in  $H_2O$ , von ätzendem Geschmack, färbt Nägel, Horn, Wolle schwarz (Karsten l. c.; Berthollet, A. ch. 1. 52).

**Calciumplumbat**  $Ca_2PbO_4$  wurde von Seidel (l. c.) durch Kochen von  $K_2PbO_3$  mit  $CaO$  als unlösl. braunes Pulver, von Kassner (D. 1889. 3, 136, 183, 226) durch Glühen von  $PbO_2$  mit  $Ca(OH)_2$  oder  $CaCO_3$ , auch durch Glühen von  $PbO$  und  $CaO$  bei Luftzutritt unter Aufnahme von O (Ch. Ind. 13. 392) als gelblichrother Körper erhalten; zum Erhitzen reicht im Kleinen die Flamme eines Bunsen'schen Brenners aus, bei der Darstellung aus  $PbO_2$  im Grossen empfiehlt sich ein Muffelofen, um den Zutritt reduzierender Gase zu vermeiden. Die Bildung erfolgt nicht so leicht, wie Kassner angegeben, wohl aber bei 45 Minuten langem Glühen von  $PbO$  und  $CaCO_3$  im Verbrennungsofen (Wedemeyer, A. P. 230. 263). In trockener Luft, die frei von  $CO_2$ , ist es völlig beständig, selbst in etwas höherer T.; durch Säuren wird es in  $PbO_2$  und das betreffende Ca-Salz zerlegt; HCl gibt eine gelbgrüne Lsg., die in  $PbCl_2$ ,  $Cl_2$  und  $CaCl_2$  zerfällt; beim Erwärmen tritt sofort Entwicklung von Cl ein; konz.  $H_2SO_4$  gibt  $PbSO_4$  und O; in  $H_2O$  suspendirtes Salz wird durch Einleiten von  $CO_2$  bei gewöhnlicher T., durch Kochen mit Bikarbonaten, durch  $H_2O$  bei  $150^\circ$  zersetzt (Kassner l. c.).

Calciumplumbat kann vielfach Anwendung finden, wo allmähliche Oxydationswirkungen erwünscht sind; auch in der Zündhölzchenindustrie und zur Darstellung von O ist es geeignet (Kassner l. c.).

### Blei und Strontium.

**Strontiumplumbat**  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$  wird wie das Ca-Salz dargestellt; chokoladebrauner Körper (Kassner l. c.).

### Blei und Baryum.

**Bleioxydbaryt**, Baryumplumbit, entsteht beim Kochen von PbO mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.; die Lsg. scheidet beim Abdampfen die beiden Körper unverbunden ab (Karsten l. c.).

**Baryumplumbat**  $\text{Ba}_2\text{PbO}_4$  ist wie das Ca-Salz zu erhalten; bei Anwendung von  $\text{BaCO}_3$  bedarf es eines starken Gebläsefeuers, wobei das  $\text{BaCO}_3$  in BaO und  $\text{CO}_2$  zersetzt wird. Tiefschwarzer Körper, der 2,86% disponiblen O statt nach der Formel berechneten 2,94% enthält. Verhalten wie das des Ca-Salzes (Kassner l. c.).

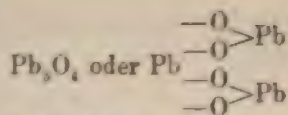
### Metableiplumbat.

$\text{Pb}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_3$  auch Bleisesquioxyd genannt.

**Bildung.** Nach Debray (C. r. 86. 513) durch Erhitzen von  $\text{PbO}_2$  auf  $350^\circ$  und muss damit aufgehört werden, sobald sich die erste Entwicklung von O verlangsamt; auch durch Einwirkung von Luft oder O auf PbO, noch besser auf  $\text{PbCO}_3$  bei  $350^\circ$ . Grünlichbraunes Pulver, das durch Erhitzen an der Luft in Mennige übergeht. Durch NaClO wird aus Pb-Salzen angeblich ein rothgelbes Gemenge von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  gefällt, das bei längerem Stehen, auch beim Erwärmen in Folge der Bildung von  $\text{PbO}_2$  braun wird. Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  soll reines  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  durch Fälln mit KOH, Wiederauflösen des Bleihydroxyds in eben ausreichendem KOH und Zusatz von NaClO erhalten werden (Winkelblech, A. 21. 21; Hausmann, A. 91. 235); statt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  kann ebenso gut Bleiacetat benutzt werden. Der so erhaltene Niederschlag stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein zartes, rothgelbes, amorphes Pulver dar; hält stets  $\text{H}_2\text{O}$  zurück, das erst beim Trocknen in der Wärme über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweicht; gibt beim Glühen 96,53 PbO, 3,47 O. Durch unorganische Säuren wird es in  $\text{PbO}_2$  und PbO-Salz zerlegt, durch organische Säuren zu PbO reduzirt (Winkelblech, J. pr. [1] 10. 227). Nach Seidel (J. pr. [2] 20. 200) bildet sich beim Vermischen von konz. alkalischer Lsg. von  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{OK})_2$  ein rother, körniger Niederschlag  $\text{Pb}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ , der von den von Hausmann und Winkelblech untersuchten Körpern verschieden ist; lösl. in HCl ohne Entwicklung von Cl; durch  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure wird daraus  $\text{PbO}_2$  abgeschieden; Oxalsäure wird zu  $\text{CO}_2$  oxydirt; beim Kochen mit KOH geht zuerst PbO, erst nach längerer Zeit  $\text{PbO}_2$  in Lsg. Das nach Winkelblech und Hausmann dargestellte Präparat ist nach Debray (l. c.) kein reines  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , sondern ein variables Gemenge von PbO und  $\text{PbO}_2$ , womit auch die ältere Angabe von Hausmann (l. c.) übereinstimmt, dass es an der Luft  $\text{CO}_2$  anzieht, sowie dass es nach Schultze (Jenaer Zeitschr. 1. 428) mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{PbSO}_3$  und  $\text{PbSO}_4$  liefert.



## Orthobleiplumbat.



ist der Hauptbestandtheil der Mennige oder des Minium.

**Geschichtliches.** Wurde schon zu Plinius' Zeiten dargestellt; doch war es nach ihm nur Wenigen bekannt. Es wurde durch Erhitzen von Bleiweiss bereitet und diente besonders zur Verfälschung des Zinnobers (Kopp, Gesch. d. Chemie 4. 133).

**Vorkommen.** Findet sich in der Natur derb. auch in Pseudomorphosen nach Weissbleierz und Bleiglanz. Nöggerath (Z. D. geol. Ges. 6. 693) bezweifelt die Bildung der Mennige durch natürliche Prozesse, glaubt vielmehr, dass dasselbe durch Feuersetzen im Bergbaubetriebe der Alten oder auf ähnliche Weise entstanden sei.

**Darstellung.** Im Fabrikbetriebe wird in Flammöfen Pb, auch Bleiglätte unter stetem Umrühren durch 24 und mehr Stunden der Wirkung eines darüber streichenden Luftstromes ausgesetzt. Da Bleiglätte trotz Pulverns nicht so fein erhalten werden kann, dass die Umwandlung in Mennige vollständig wäre, so ist nach Dumas (A. ch. 49. 398) die Oxydation von Bleiweiss vorzuziehen. Nach Burton (D. 167. 361) erhält man ein zinnoberrothes Produkt von konstanter Zusammensetzung  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  durch Oxydation von PbO mit Salpeter in dunkler Rothglut nach:  $6\text{PbO} + 2\text{KNO}_3 = 2\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{KNO}_2$ .

Alle Handelssorten sind Gemenge von PbO und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Aus denselben erhält man das Oxyd  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , die sogen. Reinmennige, durch wiederholte Behandlung mit Lsg. von Bleiacetat (Dumas l. c.); mit kalter, sehr verd. Essigsäure (Berzelius, Dalton) gelingt die Entfernung des sämmtlichen PbO nicht, sondern es entsteht, bevor dies erreicht ist, stets schon  $\text{PbO}_2$  (Dumas). Nach Löwe (D. 271. 472) gelingt die Reindarstellung von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  durch Erwärmen mit einer Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , durch welche nicht nur das freie PbO, sondern unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  auch die stets vorhandenen Karbonate des Pb als basisches Nitrat gelöst werden. Wenn die Mennige direkt aus Pb hergestellt war und in Folge dessen noch unoxydirtes Metall enthält, so geht auch dieses als  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Lsg. Der Gehalt an PbO beträgt in besseren Handelssorten 16 bis 31%; der Gehalt reiner Mennige an  $\text{PbO}$ , 25% (Houton-Laballardière, A. ch. 35. 96); 24,8 bis 25,8% (Phillips); 25,4 bis 25,7% (Löwe l. c.). An fremden Metallen sind natürlich alle in der Bleiglätte vorhandenen auch in der Mennige enthalten, nur aus reinem Pb-Metall direkt gemachte Mennige ist davon frei. Verfälschungen mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , rothem Bolus, Ziegelmehl sind öfters beobachtet.

Im Kleinen gelingt die Darstellung durch Oxydation von PbO mit  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{KClO}_3$  in Schmelz-T., wobei zuerst  $\text{PbO}_2$  und durch Zersetzung desselben in Dunkelrothglut Mennige entsteht, die durch

Auskochen mit KOH-haltigem  $H_2O$  noch gereinigt wird. Durch Kochen von  $PbO_2$  mit wässriger Lsg. von  $Pb(OK)_2$  oder von  $PbO_2$  (1 Thl.) mit  $Pb(NO_3)_2$  (5 Thle.) und so viel KOH, als zur Lsg. erforderlich ist, entsteht ein Gemenge von Mennige mit wenig  $PbO_2$ , in dem durch Waschen mit einer Lsg. von Oxalsäure das  $PbO_2$  zerlegt werden kann, ohne dass hierdurch die Mennige angegriffen wird. Die so erhaltene Mennige ist dunkler roth, wird beim Reiben mit  $H_2O$  lichter und soll gleiche Zusammensetzung haben ( $PbC_2O_4$ ) (?) (Levol, A. ch. 75. 108). Bildung von  $Pb_3O_4$  erfolgt ferner durch längeres Erhitzen von  $PbO$  an der Luft auf  $450^\circ$  (Jacquelain, J. pr. 53. 151); auch metallisches Pb gibt an feuchter Luft allmählich durch Oxydation Bleihydroxyd, daraus basisches Karbonat und schliesslich Mennige (Bonsdorff l. c.). Durch Fäll. von  $K_2PbO_3$  mit  $Pb(OK)_2$ -Lsg. erhielt Frémy (A. ch. [3] 12. 499) einen gelben Niederschlag, der beim Erhitzen unter Abgabe von  $H_2O$  in rothes  $Pb_3O_4$  überging.

Eigenschaften. Scharlachrothes, krystallin. Pulver; durch Erhitzen von  $PbCO_3$  in einem Bade von geschmolzenem  $KNO_3$  oder  $NaNO_3$  auf  $300^\circ$  entstehen kleine, doppeltbrechende Prismen (Michel, Bl. soc. franç. Min. 13. 56). Beim Erhitzen färbt es sich zuerst schöner roth, dann violett, zuletzt schwarz. SG. 8,62 (Karsten), 8,94 (Muschelbroeck), 9,082 (Herapath). In überschüssigem Eisessig lösl. (Berzelius);  $H_2O$  fällt aus der bei  $40^\circ$  dargestellten Lsg.  $PbO_2$  (Jacquelain); das Gleiche erfolgt bei gewöhnlicher T. bei längerem Stehen, rasch beim Erhitzen; Alkalien sollen daraus  $Pb_2O_3$  fällen (Jacquelain). Schönbein (J. pr. 74. 325) erhielt so ein Gemenge von  $PbO$  und  $PbO_2$ , das KJ-Kleister bläut (Unterschied von Mennige). Beim Erhitzen zerfällt Mennige in gelbes  $PbO$  und O (Dumas l. c.). Wird durch oxydable Körper leicht reduziert; H wirkt nach Müller (P. A. 136. 51) bei  $310$  bis  $315^\circ$ , nach Wright und Luff (Soc. 33. 1) bei  $230^\circ$ ; Trockenes Cl zersetzt es vollständig unter Freiwerden von O in  $PbCl_2$  (Weber, P. A. 112. 619); Lsg. von Cl in  $H_2O$ , ebenso von Br, geben  $PbO_2$  neben  $PbCl_2$ , resp.  $PbBr_2$  (Löwig). Halogenwasserstoffsäuren zersetzen es entweder nach:  $Pb_3O_4 + 4HCl = 2PbCl_2 + PbO_2 + 2H_2O$ , oder bei mehr Säure nach:  $Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$ . Wässrige Lsg. von  $SO_2$  wird durch  $Pb_3O_4$  in  $PbSO_4$  verwandelt;  $H_2SO_4$  gibt  $PbSO_4$  und O.  $NO_2$  verhält sich wie  $SO_2$ ;  $HNO_3$  und andere Oxysäuren wie  $H_2SO_4$ . Kohle wirkt bei  $330^\circ$ , CO schon bei  $200^\circ$  ein (Wright und Luff).  $SnCl_2$  gibt damit  $PbCl_2$  und  $SnO_2$  (Vogel, Kastn. 23. 84). Die Konstitution des Oxydes  $Pb_3O_4$  kann durch die oben ge-

gebene Formel, die das neutrale Bleisalz der von Pb sich ableitenden Orthobleisäure darstellt, ausgedrückt werden (Kassner, A. P. 228. 171). Ob ausser  $Pb_3O_4$  nicht auch ein Oxyd  $Pb_4O_5$ , das ein basisches Salz der Orthobleisäure wäre, anzunehmen ist, bleibt unentschieden. Nach Dumas (A. ch. 49. 398) werden beim Glühen von reiner Mennige 2,40% O entwickelt; für  $Pb_3O_4$  berechnen sich nur 2,34%. Da  $Pb_3O_4$  und  $Pb_4O_5$  sich nur durch 0,64% entwickelbaren O unterscheiden, so sind hierüber Versuche nur von geringer Beweiskraft (vergl. Mulder, Scheikund. Onderzoek. 5. 410; Löwe, D. 271. 472).



## Bleilegirungen.

Ueber As-Verbindungen des Pb siehe oben.

**Blei-Antimon.** Beim Zusammenschmelzen von Pb und Sb erfolgt gewöhnlich Vergrößerung des Vol. (Matthiessen, P. A. 120. 21); nach Riche (C. r. 55. 143) auch Kontraktion, die bei  $Pb_3Sb$  ein Maximum erreicht; der S. liegt bei ca.  $355^\circ$  (de Jussieu, A. ch. [5] 18. 138). Alle Legirungen sind krystallin.;  $PbSb$  erstarrt in grossen schuppigen Kryst.; die übrigen in sehr feinen Kryst.;  $Pb_3Sb$  blätterig (Fournet); in geschmolzenem Pb lösen sie sich, bei raschem Abkühlen kryst. sie daraus in rhombischen Kryst.; durch langandauerndes Erhitzen zerlegen sie sich in Sb-reichere Legirungen und Pb, wobei oft Ueberschmelzung zu beobachten ist (de Jussieu l. c.). Das SG. beträgt nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] 18. 354) für

$Pb_5Sb$	10,556	$Pb_2Sb$	9,723	$PbSb_3$	7,830
$Pb_4Sb$	10,387	$PbSb$	8,953	$PbSb_4$	7,525
$Pb_3Sb$	10,136	$PbSb_2$	8,330	$PbSb_5$	7,432

unter Benutzung von Pb mit SG. 11,364 und Sb mit SG. 6,641 nach Riche (l. c.).

$Pb_7Sb$	10,802	$Pb_4Sb$	10,455	$PbSb$	8,999
$Pb_{13}Sb_2$	10,764	$Pb_7Sb_2$	10,344	$PbSb_2$	8,233
$Pb_6Sb$	10,722	$Pb_3Sb$	10,211	$PbSb_4$	7,622
$Pb_{11}Sb_2$	10,673	$Pb_5Sb_2$	10,040	$PbSb_6$	7,361
$Pb_5Sb$	10,615	$Pb_2Sb$	9,817	$PbSb_8$	7,214
$Pb_9Sb_2$	10,541	$Pb_3Sb_2$	9,502		

für Pb mit SG. 11,376 bei  $14^\circ$  und Sb mit SG. 6,713 bei  $14^\circ$  nach Matthiessen (l. c.)

$Pb_{25}Sb$	11,194	bei $20,5^\circ$	$Pb_2Sb$	9,811	bei $14,3^\circ$
$Pb_{19}Sb$	10,930	" 19,9	$PbSb$	8,989	" 11,7
$Pb_5Sb$	10,586	" 19,3	$PbSb_2$	8,201	" 13,7
$Pb_3Sb$	10,144	" 15,4			

Beim Erhitzen bis Rothglut verlieren sie kein Sb (de Jussieu l. c.); in Weissglut verliert  $Pb_2Sb$  kein,  $PbSb$  wenig,  $PbSb_2$  mehr,  $PbSb_6$  sehr viel Sb (Fournet).

Legirungen mit 0,5, 1, 2, 5, 10 und 20% Sb entwickeln bei gewöhnlicher T. in reiner konz. HCl  $SbH_3$ -haltigen H, die Sb-reicheren mehr als die Sb-ärmeren, daneben bildet sich  $PbCl_2$ ; bei längerer Einwirkung der HCl vergrössert sich das Vol. der Legirung, weiterhin erfolgt Zerfall in mehrere Stücke (v. d. Planitz, B. 1874. 1664).

Das Letternmetall besteht aus 83 Pb und 17 Sb, hat SG. 10,08; auch aus 77,9 Pb und 21,88 Sb bei SG. 9,54 (Moser, A. W. 1849. 2. Abth. 85). Eine Legirung von 3 Thln. Pb und 1 Thl. Sb ist duktil, aber hart; eine solche von gleichen Thln. Pb und Sb ist spröde, blätterig.

**Blei-Wismuth.** Die Vereinigung erfolgt in jedem Verhältnisse unter Kontraktion; die grösste Kontraktion zeigt  $Pb_3Bi_2$  (Riche, C. r. 55. 143). Der S. für  $Pb_3Bi_2$  ist 163 bis 171° (Döbereiner, Schw. 42. 182); der Erstarrungspunkt für  $Pb_3Bi_4$  129° (Rudberg, P. A. 71. 460), 125° (Mazzotto, P. A. [2] Beibl. 11. 231); der S. für  $Pb_3Bi_4$  127° (Mazzotto); der Erstarrungspunkt für  $PbBi$  146°, für  $PbBi_2$  143° (Rudberg); S. für  $PbBi_2$  134,3° (Thomson, J. 1847/48. 1040); für  $Pb_3Bi_8$  125,3° (Rudberg), für  $PbBi_3$  122,4° (Person, C. r. 25. 444), für  $PbBi_4$  128,2° (Thomson).

Für eine Legirung von 44,42 Pb und 55,58 Bi fand Guthrie (Phil. Mag. [5] 17. 462) S. 122,7°; dieselbe ist eutektisch, d. h. sie schmilzt niedriger als ihre Bestandtheile.

Bei geringem Gehalte an Bi bleibt Pb dehnbar, wird aber zäher;  $Pb_3Bi_2$  ist grauweiss krystallin.; durch  $H_2O$  leicht angreifbar (Riche);  $PbBi$  ist spröde, blätterig, in der Farbe dem Bi ähnlich (Muschelbroek), hellbleigrau (Marx, Schw. 58. 463);  $PbBi_2$  ist krystallin., weiss, spröde (Thomson);  $PbBi_3$  von blätterigem Bruche (Marx);  $PbBi_4$  weiss und spröde (Thomson);  $PbBi_8$  blätterig, von der Farbe des Sb (Marx).

Das SG. der Legirungen wurde bei SG. des Pb 11,376 bei 14°, des Bi 9,823 bei 12° von Matthiessen und Carty (P. A. 110. 21) gefunden zu

$Pb_{50}Bi$	11,331 bei 23,0°	$PbBi_8$	10,048 bei 10,7°
$Pb_{19}Bi$	11,280 „ 22,5	$PbBi_{12}$	9,973 „ 15,0
$Pb_7Bi$	11,196 „ 20,2	$PbBi_{16}$	9,934 „ 21,1
$Pb_5Bi$	11,188 „ 20,8	$PbBi_{20}$	9,893 „ 19,5
$Pb_3Bi$	11,161 „ 14,8	$PbBi_{24}$	9,887 „ 20,6
$Pb_2Bi$	11,141 „ 12,7	$PbBi_{30}$	9,850 „ 21,3
$PbBi$	10,956 „ 14,9	$PbBi_{48}$	9,845 „ 21,6
$PbBi_2$	10,538 „ 14,0	$PbBi_{60}$	9,844 „ 21,7
$PbBi_4$	10,235 „ 12,5		

**Blei-Zinn.** Die Vereinigung erfolgt in jedem Verhältnisse; die Legirungen sind härter, zäher, haben niedrigeren S. als die beiden Metalle. Die S., resp. die Erstarrungspunkte für eine Reihe von Legirungen sind nach Bestimmungen von Kupffer (Kastn. 8. 331), Thomson (J. 1847/48. 1040), Pohl (A. W. 1850. 2. Abth. 402), Bolley (D. 162. 217) und Rudberg (P. A. 71. 460) in folgender Tabelle zusammengefasst:

	$Pb_4Sn$	$Pb_3Sn$	$Pb_2Sn$	$Pb_3Sn_2$	$Pb_4Sn_3$	$PbSn$	$Pb_5Sn_7$
Kupffer . . . .	—	239°	—	—	—	241°	—
Thomson . . . .	—	—	—	—	—	182,2	—
Pohl . . . . .	—	—	—	—	236°	—	184,5°
Bolley . . . . .	292°	283	270°	246°	—	235	—
Rudberg . . . .	—	E. 280	E. 270	—	—	E. 240	—



	Pb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	PbSn <sub>2</sub>	PbSn <sub>3</sub>	PbSn <sub>4</sub>	PbSn <sub>5</sub>	PbSn <sub>6</sub>	PbSn <sub>12</sub>
Kupffer . . . .	—	196°	189°	189°	194°	—	—
Thomson . . . .	—	182,8	182,8	190	—	—	—
Pohl . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Bolley . . . . .	210°	197	181	187	—	—	—
Rudberg . . . .	—	E. 200	E. 187	E. 190	—	E. 200°	E. 187°

Nach Spring (Bl. de l'acad. Belg. [3] 11. 355) erstarren die Legirungen Pb<sub>3</sub>Sn, Pb<sub>4</sub>Sn u. s. w. bis PbSn<sub>3</sub> alle ziemlich gleichmässig zwischen 175 und 179°; PbSn<sub>4</sub> bei 183°; für PbSn<sub>5</sub> findet Mazzotto (P. A. [2] Beibl. 11. 231) S. 182°. E. 180°.

Dullo (Deutsche illustr. Gew.-Ztg. 1865. Nr. 21) fand die S. von Gemischen von 207 Pb und 194 Sn zu 180°, von 207 Pb und 291 Sn zu 180°, von 140 Pb und 155 Sn zu 190°, von 200 Pb und 185 Sn zu 200°, von 200 Pb und 180 Sn zu 210°, von 240 Pb und 150 Sn zu 220°.

Die SG. von Pb-Sn-Legirungen sind nach Kupffer (l. c.), Regnault (A. ch. 76. 136), Thomson (l. c.), Crookewitt (Specim. chim. de conjunct. chim. metall. Amstelodami 1848; J. 1847/48. 394), Pohl (l. c.), Bolley (l. c.), Riche (C. r. 55. 143), Matthiessen (P. A. 110. 21) in folgender Tabelle vereinigt:

	Pb <sub>4</sub> Sn	Pb <sub>3</sub> Sn	Pb <sub>2</sub> Sn	Pb <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	Pb <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub>	PbSn	Pb <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub>	Pb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>
Kupffer . . . .	11,555	10,387	10,078	—	—	9,426	—	—
Regnault . . .	—	—	—	—	—	9,387	—	—
Thomson . . . .	—	—	—	—	—	9,288	—	—
Crookewitt . . .	—	—	9,966	—	—	9,394	—	—
Pohl . . . . .	—	—	—	—	9,640	—	9,277	—
Riche . . . . .	—	10,491	10,110	—	—	9,451	—	9,406
Matthiessen . .	10,590	—	10,080	—	—	9,460	—	—
Bolley . . . . .	10,596	10,331	10,052	9,797	—	9,433	—	9,038

	PbSn <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	PbSn <sub>3</sub>	Pb <sub>2</sub> Sn <sub>7</sub>	PbSn <sub>4</sub>	PbSn <sub>5</sub>	PbSn <sub>6</sub>
Kupffer . . . .	8,745	—	8,391	—	8,173	8,028	7,921
Regnault . . . .	8,777	—	—	—	—	—	—
Thomson . . . .	8,688	—	8,594	—	7,850	—	—
Crookewitt . . .	—	—	9,025	—	—	—	—
Pohl . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Riche . . . . .	8,766	8,565	8,414	8,291	8,195	8,046	—
Matthiessen . .	8,779	—	—	—	8,188	—	7,927
Bolley . . . . .	8,726	—	8,409	—	8,235	—	—

Die Zusammensetzung der Pb-Sn-Legirungen kann aus dem SG. gefolgert werden, da für jedes Prozent Pb das Gewicht einer 100 g schweren Legirung um 0,05 g zunehmen muss; der Sn-Gehalt berechnet sich aus dem SG. meist um 0,1 bis 1,6% zu hoch (Kleinstück, A. P. 227. 628).

Nach Riche (l. c.) ergibt sich für die Legirung  $\text{PbSn}_3$  das Maximum der Kontraktion, und wird diese als eine wahre Verbindung angesehen. Mazzotto (l. c.) findet für dieselbe die Schmelzwärme zu 10,29, berechnet 10,54; die T. der molekularen Umlagerung beim Erwärmen, wie beim Abkühlen zu  $150^\circ$ . Der Leitungswiderstand derselben zeigt in der Nähe des Erstarrungspunktes nur eine Abstufung (Rainy und Clackson, P. A. [2] Beibl. 11. 721). Vicentini und Omodei (Acad. dei Lincei Rend. [4] 3. 235), auch Wiedemann (J. 1883. 50) halten die Legirung  $\text{PbSn}$  nach den Beobachtungen über ihre Ausdehnung im flüss. Zustande für ein Gemenge einer bestimmten chemischen Verbindung mit Pb, das bis  $252^\circ$  suspendirt bleibt, in höherer T. sich allmählich auflöst. Die Legirung  $\text{Pb}_3\text{Sn}$  zeigt nach Rainy und Clackson (l. c.) in der Nähe des Erstarrungspunktes zwei Abstufungen im Leitungswiderstande. Nach von Spring (l. c.) gemachten Beobachtungen über die spez. Wärme von Legirungen von 1 bis 6 At. Pb mit 1 bis 6 At. Sn ergibt sich, dass die beiden Metalle sich unter Abkühlung mischen, was möglicher Weise durch den Zerfall grösserer Mol. in kleinere und Verbrauch von Wärme zu dieser Arbeit erklärt werden kann.

Gegen saure Flüss., wie Wein, Limonade, Essig, auch Lsg. von NaCl sind Pb-Sn-Legirungen nicht ganz unempfindlich; Fordos (C. r. 79. 678) beobachtete unter solchen Umständen aus einer Legirung von 10 Pb und 90 Sn Auflösung von Pb; Knapp (D. 220. 446) fand die Pb-reicheren Legirungen widerstandsfähiger, R. Weber (D. 232. 153, 264) dagegen die Sn-reicheren. Nach Weber ändert auch ein Gehalt von 4% Sb nichts im Verhalten der Legirungen, die bei einem Gehalte von 10% Pb für gefahrlos, bei 20 bis 25% Pb-Gehalt für unbedingt gesundheitsschädlich erklärt werden. Technische Verwendung finden folgende Legirungen: 32 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb vierstempeliges Zinn; 5 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb dreistempeliges Zinn; 4 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb fünfpfündiges Zinn; 3 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb vierpfündiges Zinn; 63 Thle. Sn auf 37 Thle. Pb Sickerloth; 2 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb dreipfündiges, auch zweistempeliges Zinn, das schwache Schnellloth der Klempner; 1 Thl. Sn auf 1 Thl. Pb zweipfündiges Zinn, gewöhnliches Schnellloth; 1 Thl. Sn auf 2 Thle. Pb, starkes Schnellloth. Im Deutschen Reich dürfen Bleizinnlegirungen zu Geschirren, Maassen etc. höchstens 10%, zu Geschirren und Geräthen für bestimmte Zwecke höchstens 1% Pb enthalten.

**Blei-Antimon-Zinn.** Wird als Letternmetall und zu Zeugdruckformen benutzt; ersteres enthält nach Varrentrapp (D. 175. 38):

Pb . . . .	55,0%	61,3%	69,2%
Sb . . . .	22,7 "	18,8 "	19,5 "
Sn . . . .	22,1 "	20,2 "	9,1 "

In einer zu letzterem Zwecke benutzten Legirung aus Gent fand Fischer (J. pr. 55. 192) 37,44 Pb, 15,75 Sb, 46,81 Sn. Die sogen. schwarze Oxydation des Letternmetalles beruht auf der Bildung einer Sb-Zn-Legirung, die sich oberflächlich als schwarze Schicht abscheidet; das Zn, aus dem unreinen Pb stammend, legirt sich leichter mit Sb als mit Pb und wird desshalb vom zugesetzten Sb dem Pb entzogen (Kohlmann, Ch. Z. 16. 1560).



**Blei-Wismuth-Zinn.** 1. Rose'sches Metall besteht aus 1 Thl. Pb, 2 Thln. Bi, 1 Thl. Sn; S. 93,75° (Ermann, P. A. 20. 283); SG. 8,906 bei 10° (Kopp, A. 93. 129); beim Erstarren dehnt es sich nicht aus, wohl aber unter dem Erstarrungspunkte; eine mit der geschmolzenen Legirung gefüllte Glasröhre wird, wenn nahezu völlige Abkühlung eintritt, der Länge nach zerrissen (Marx, Schw. 58. 468); nach Ermann (P. A. 9. 557) findet von 0 bis 44° Ausdehnung, von 44 bis 69° Kontraktion, von da ab wieder Ausdehnung statt. Nach Kopp nimmt das Vol. von 0 bis 59° von 1 bis 1,0027 zu; bei 82° ist es wieder 1; bei 95° vor dem S. 0,9947; dehnt sich beim Schmelzen zwischen 95 und 98° wieder auf 1,0101 aus. Durch Ersatz des Pb durch Cd wird der S. nur wenig verändert (v. Hauer, J. pr. 94. 436). — 2. Newton's und D'Arcet's Legirung besteht aus 5 Thln. Pb, 8 Thln. Bi, 3 Thln. Sn; S. 91,6°. — 3. Lichtenberg's Legirung aus 2 Thln. Pb, 5 Thln. Bi, 3 Thln. Sn, hat S. 91,6°. — 4. Eine Legirung von  $Pb_3Bi_4Sn_3$ , entsprechend 312 Pb, 426 Bi, 177 Sn, hat S. 99° (Döbereiner).  $PbBi_2Sn_2$  hat S. 95°, SG. 9,253 bei 20° (Regnault, A. ch. [3] 1. 137); S. 145° (Person, C. r. 23. 162).  $PbBi_2Sn$  hat S. 96°, kühlt sich nach dem Festwerden ohne Vol.-Veränderung bis 57° ab, dehnt sich sodann aus, wie Rose's Metall (Person, C. r. 25. 444).  $PbBi_2Sn$ , unter 100° schmelzbar, liefert beim Erkalten ziemlich deutliche Kryst. (Löbell, J. pr. 26. 511).  $PbBiSn_2$  hat S. 120°, SG. 9,194 bei 11° (Regnault). Eine Legirung von 50 Thln. Schnellloth,  $PbSn_3$ , und 50 Thln. Bi hat S. 92 bis 93° (v. Hauer l. c.). Die Legirung von 4 Thln. Pb, 8 Thln. Bi, 2 Thln. Sn schmilzt bei ca. 70° (Sill. [2] 30. 272). 13 Thle. Pb, 6 Thle. Bi, 3 Thle. Sn schmelzen ungefähr wie Rose's Metall; die Legirung ist bedeutend härter, nicht so brüchig wie dieses (Bibra, Polyt. Cbl. 1857. 888). 31,15 Pb, 57,23 Bi, 10,15 Sn ist nach Lenssen (J. pr. 85. 98) die Zusammensetzung einer leichtflüss. Legirung für Zeugdruckformen. Das Wismuthloth besteht aus 1 bis 4 Thln. Pb, 1 Thl. Bi, 1 bis 4 Thln. Sn. Das Metall zum Abklatschen der Perrotinedruckform enthält die drei Metalle zu gleichen Theilen.

Alle Mischungen von Pb, Bi, Sn zeigen einen fixen Erstarrungspunkt von 98°, ausserdem zwei höhere veränderliche; die Mengenverhältnisse der Metalle sind dabei ohne Einfluss (Rudberg). Die S. und Erstarrungspunkte verschiedener Legirungen von Pb, Bi, Sn sind nach Dullo (Deutsche illustr. Gew.-Ztg. 1865. Nr. 21) für

Pb	Bi	Sn	S.	E.
120 Thle.	120 Thle.	140 Thle.	130°	112°
145 "	100 "	145 "	140	129
150 "	75 "	150 "	150	135
150 "	50 "	150 "	160	150
170 "	35 "	180 "	170	163
210 "	30 "	190 "	180	165

**Blei-Antimon-Wismuth-Zinn.** Queens Metall besteht aus 9 Thln. Pb, 1 Thl. Sb, 1 Thl. Bi, 1 Thl. Sn; das Metall zum Abklatschen von Perrotinedruckformen aus 48 Pb, 10,5 Sb, 9 Bi, 32,5 Sn (Bolley, D. 129. 438).

**Blei-Kalium.** Beim S. des Pb vereinigt sich 1 Thl. K mit 4 Thln. Pb zu einer leicht schmelzbaren, spröden Legirung von feinkörnigem Bruche, die durch  $H_2O$ , noch mehr durch verd. Säuren heftig angegriffen wird (Gay-Lussac und Thénard). Durch Reduktion von  $PbO$  mit Weinsteinkohle entsteht gleichfalls eine durch  $H_2O$  zersetzliche Legirung von grauer Farbe, spröde, von faseriger Textur (Serullas, A. ch. 21. 200). Vauquelin (Schw. 21. 222) konnte Einwirkung von  $H_2O$  auf dieselbe nicht beobachten.

**Blei-Natrium.** 4 Thle. Pb geben beim S. unter Wärmeentwicklung mit 1 Thl. Na eine bleigraue, wenig dehnbare, feinkörnige Legirung vom S. des Pb, oxydabel an der Luft, von  $H_2O$  mässig, stärker von Säuren angreifbar; die Legirung von 3 Thln. Pb und 1 Thl. Na ist spröde, noch leichter oxydirbar (Gay-Lussac und Thénard). Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhielten Greene und Wahl (Ch. N. 62. 314) brüchige, krystallin. Legirungen, die mit zunehmendem Gehalte an Na das  $H_2O$  um so heftiger zersetzen; die SG. wurden gefunden für:  $Pb_2Na_3$  mit 10% Na zu 6,91, berechnet 5,6;  $PbNa_3$  mit 19,5% Na zu 4,61, berechnet 3,7;  $PbNa_4$  mit 31,7% Na zu 3,81, berechnet 2,7. Die letzte hat grünliche Farbe, schwärzt sich sofort an der Luft.

**Blei-Calcium.** Durch Einwirkung von Bleinatrium auf in Rothglut geschmolzenes  $CaCl_2$  erhielt Caron (C. r. 48. 440) eine krystallin. Legirung, die 81,10 Pb, 17,10 Ca, 0,32 Na, 0,52 Si und Sn, 0,38 Mg enthielt, starkes Erhitzen im Kohlentiegel ohne Veränderung vertrug,  $H_2O$  lebhaft zersetzte.

**Blei-Magnesium.** Die Legirungen der beiden Metalle sind krystallin., sehr spröde (Parkinson, Soc. [2] 5. 117).

**Blei-Zink.** Pb vereinigt sich leicht mit Zn, wird dadurch härter, verliert aber seine Dehnbarkeit nicht; nach Reich (J. pr. 78. 328) werden nur 1,5% Zn, nach Matthiessen und v. Bose (Proc. R. Soc. 11. 430) 1,6% Zn aufgenommen. Durch Erhitzen von Pb mit mehr Zn auf Weissglut im Kohlentiegel wird alles Zn verflüchtigt (Fournet); beim Giessen eines Gemisches beider Metalle scheidet sich auch bei raschem Erkalten nahezu alles Pb getrennt ab; etwas Zn bleibt darin enthalten, wodurch das Pb härter und zäher als reines Pb wird.

**Blei-Zinn-Zink.** Die Legirung  $Pb_2Sn_3Zn$  zeigt nur einen Erstarrungspunkt, alle anderen haben zwei weitere, höher gelegene; nach A. und L. Svanberg (P. A. 26. 280) liegen dieselben bei

Pb	Sn	Zn	E. 1	E. 2	E. 3
2	11	3	168°	—	182°
1	6	1	168	171°	204
1	8	1	168	178	183
2	9	1	168	—	—
2	12	1	168	—	178
3	12	1	168	172	—
4	18	1	168	172	178
6	21	1	168	—	175
10	33	1	168	—	178



Vergl. hierüber Rudberg (P. A. 71. 460). Technische Eigenschaften der Legirungen siehe bei Guettier (Monit. industr. 1848. 1255 bis 1258, 1261 bis 1268) und Slater (Ch. Gaz. 1858. 296).

**Blei-Cadmium.** Die Legirungen sind sehr dehnbar (Wood, Ch. N. 6. 135).

**Blei-Wismuth-Cadmium.** Die Legirung von 6 Thln. Pb, 7 Thln. Bi, 1 Thl. Cd schmilzt bei ca.  $82^{\circ}$  (Wood, D. 164. 108), bei  $88^{\circ}$  (v. Hauer, J. pr. 164. 436); ist die leichtest schmelzbare, aus drei Schwermetallen bestehende; Farbe wie Pt. lebhaft metallglänzend, hämmerbar, Härte wie Bi.  $\text{Pb}_7\text{Bi}_8\text{Cd}_2$  hat SG. 10,732, S.  $95^{\circ}$ ;  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Cd}$  hat SG. 10,563, S.  $89,5^{\circ}$  (v. Hauer l. c.).

**Blei-Zinn-Cadmium.** Die Legirung von 1 Thl. Pb, 2 Thln. Sn, 1 Thl. Cd ist leicht schmelzbar, zähe, hämmerbar (Wood, Franklin Journ. 40. 125).

**Blei-Wismuth-Zinn-Cadmium.** Zur Darstellung werden Pb, Sn, Cd, zuletzt Bi in einen mässig erh. Tiegel eingetragen. 1. 8 Thle. Pb, 15 Thle. Bi, 4 Thle. Sn, 3 Thle. Cd geben eine silberweisse Legirung (Wood's Metall), die gut polirbar, an trockener Luft haltbar ist; SG. 9,4; erweicht bei 55 bis  $60^{\circ}$ , ist etwas über  $60^{\circ}$  flüss. (Lipowitz, D. 158. 376); S. bei  $65,5^{\circ}$  (Wood, Sill. [2] 30. 271), bei  $70^{\circ}$  (v. Hauer l. c.); dehnt sich beim Erkalten etwas aus. — 2. 4 Thle. Pb, 7 bis 8 Thle. Bi, 2 Thle. Sn, 1 bis 2 Thle. Cd haben S.  $65,5$  bis  $71^{\circ}$  (Wood l. c.). — 3. 2 Thle. Pb, 4 Thle. Bi, 1 Thl. Sn, 1 Thl. Cd; S. nahe bei  $65,5^{\circ}$  (Wood, D. 164. 108). — 4. 11 Thle. Pb, 16 Thle. Bi, 3 Thle. Sn, 2 Thle. Cd; S.  $76,5^{\circ}$  (v. Hauer l. c.). — 5.  $\text{PbBi}_2\text{SnCd}$ , SG. 9,765; S.  $68,5^{\circ}$ .  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Sn}_2\text{Cd}$ , SG. 9,784; S.  $68,5^{\circ}$ .  $\text{Pb}_4\text{Bi}_8\text{Sn}_4\text{Cd}_2$ , SG. 9,725; S.  $67,5^{\circ}$ .  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{10}\text{Sn}_5\text{Cd}_4$ , SG. 9,685; S.  $65,5^{\circ}$  (v. Hauer l. c.). Durch Zusatz von 8 bis 10% Cd zur Rose'schen Legirung sinkt der S. von 93,75 auf  $75^{\circ}$  (v. Hauer l. c.). Eine Legirung von 19,36 Pb, 47,38 Bi, 19,97 Sn, 13,29 Cd, von Guthrie (Phil. Mag. [5] 17. 462) als tetra-eutektisch bezeichnet, ist stahlgrau, sehr politurfähig.

v. Sommaruga.

## Thallium.

Tl; AG. 203,70; MG. entsprechend  $Tl_2$ ; W. 1 und 3.

Geschichtliches. Wurde von Crookes 1861 durch Spectralanalyse im Se-Schlamm der  $H_2SO_4$ -Fabrik zu Tilkerode am Harz entdeckt; Lamy erkannte 1862 das neue Element als Metall; Crookes gab ihm wegen seiner grünen Flammenreaktion und ebenso gefärbten Spectrallinie den Namen Thallium, von  $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$  = grüner Zweig. Die Arbeiten von Crookes finden sich in Ch. N. 3. 193, 303; Proc. R. Soc. 12. 150; Ch. N. 7. 290; 8. 159, 195, 219, 231, 243, 255, 279; Soc. [2] 2. 112; diejenigen von Lamy in C. r. 54. 1255; De l'existence d'un nouveau métal le Thallium (Lille 1862); A. ch. [3] 67. 385; l. c. [4] 5. 410; Bl. [2] 11. 210.

Vorkommen. Das einzige Mineral, in dem Tl in grösserer Menge vorkommt, ist der Crookesit von Skrikerum in Smaland, Schweden; er enthält neben Se, Cu, Ag 16,27 bis 18,55% Tl (Nordenskjöld, Sv. Vet. Akad. Handl. 1866. Nr. 10; auch A. 144. 127). Tl scheint viel verbreiteter zu sein, als gewöhnlich angenommen wird, wird aber leicht übersehen, weil es bei der Analyse in Oxydverbindungen übergeführt wird (Phipson, C. r. 78. 563). Spuren von Tl finden sich in vielen Cu-haltigen Eisenkiesen (Crookes); im Eisenkiese von verschiedenen Fundorten Frankreichs, von Spanien, Bolivia (Lamy), Meggen im Siegener Lande, wahrscheinlich als  $Tl_2S$  (Carstanjen, J. pr. 102. 65, 129); im Nauheimer Salze, dem von Orb und von Dürrenberg als  $TlCl$  (Böttger, J. pr. 89. 378; 90. 22, 145, 151); in den Stassfurter Salzen (Hammerbacher, J. 1875. 192); in den Salzen von Kalusz in Galizien, in denen es stets der Begleiter des K ist (Schramm, A. 219. 374).

Im Lepidolith von Rozna in Mähren und im Glimmer von Zinnwald finden sich 0,006% Tl (Schrötter, A. W. 48. 2. Abth. 734). In Hüttenprodukten, wie dem Röstflugstaube von Kiesen sind etwas grössere Mengen enthalten; in dem von Theux 0,5 bis 0,75% (Böttger), von Meggen bis zu 3,5% (Carstanjen), von Ruhrort, der 1% rohes  $TlCl$  gibt (Gunning, J. 1868. 370). Aus spanischen Kiesen gewonnener Rohschwefel enthält bis 0,29% (Crookes); der S von Lipari, sowie manche aus Kiesen dargestellte  $H_2SO_4$  (Böttger), auch mit solcher



bereitete HCl (Crookes) sind Tl-haltig. Ueber den Tl-Gehalt in einigen Erzen und Hüttenprodukten des Harzes siehe Streng (B. H. Z. 1865. Nr. 23); in einer Lauge vom  $\text{ZnSO}_4$ -Werke zu Goslar fand Bunsen (A. 133. 108) 0,05%. Nachgewiesen ferner in käuflichem Bi (Hera-path, Pharm. J. Trans. 4. 302); in käuflichem Te (Werther, J. pr. 89. 189); in manchen Sorten CdS (Crookes), im käuflichen Uranylhydroxyd  $\text{U}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  (Zimmermann, A. 232. 273).

**Darstellung. 1. Aus Kiesen.** Dieselben werden feingepulvert mit HCl unter gelegentlichem Zusatze von  $\text{HNO}_3$  gelöst, die filtr. Lsg. wird unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Verjagen der freien Säure eingedampft, die konz. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}$  stark verd. und filtr.; durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zur alkalischen Reaktion und von KCN im Ueberschuss werden Pb und Bi gefällt; aus dem Filtr. werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  Tl, Cd und Hg gefällt, worauf man das  $\text{Tl}_2\text{S}$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von CdS und HgS trennt; aus der Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  wird Tl mit Zn abgeschieden (Crookes).

Bei der Dest. der in nussgrosse Stücke zerschlagenen Kiese aus eisernen Retorten gehen S und Sulfide von Cu, Tl und Fe über; aus dem festgewordenen Destillate wird durch Behandlung mit NaOH das Gemenge der Sulfide abgeschieden, durch Lösen desselben in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , Fälln mit HCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unlösl.  $\text{TlCl}$  erhalten; der im Filtr. noch vorhandene Rest von Tl kann durch KJ mit  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  gemischt abgeschieden werden. Zur Trennung werden die Jodüre mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in Sulfide verwandelt, diese in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  gelöst, nach dem Verjagen des Säureüberschusses durch Zusatz von KCN die Doppelcyanide gewonnen, von denen durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nur  $\text{Tl}_2\text{S}$  gefällt wird. Das so erhaltene  $\text{Tl}_2\text{S}$  wird in Sulfat übergeführt, mit dem aus  $\text{TlCl}$  erhaltenen Sulfate vereinigt, und schliesslich das Metall durch den galvanischen Strom abgeschieden (Crookes).

**2. Aus Bleikammerschlamm.** Derselbe wird mit PbO oder CaO neutralisirt, mehrmals mit der fünffachen Menge heissen  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen; die Waschwässer geben, auf ein kleines Vol. eingedampft, nach dem Erkalten mit HCl eine Fällung von  $\text{TlCl}$ , das durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme in  $\text{HTlSO}_4$  verwandelt wird. Von darin noch enthaltenen kleinen Mengen von Pb, Hg und Ag wird durch Fälln mit  $\text{H}_2\text{S}$  getrennt; das Filtr. wird zur Krystallisation gebracht, das reine  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  durch Zn oder den Strom zersetzt (Lamy).

Der Schlamm wird mit der vier- bis sechsfachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  ausgekocht, das Filtr. mit festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stark alkalisch gemacht und gekocht, bis der entstehende Niederschlag schwarz geworden ist; mässig konz. Lsg. von Oxalsäure nimmt aus ihm Tl auf, das durch Zusatz von KCN und Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  als reines  $\text{Tl}_2\text{S}$  erhalten wird; das Filtr. von dem erwähnten schwarzen Niederschlage gibt mit KCN und  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt ebenfalls  $\text{Tl}_2\text{S}$ , das mit dem anderen Theil vereinigt in Sulfat verwandelt wird, worauf Fällung der kalten Lsg. mit Zn metallisches Tl liefert (Böttger l. c.).

**3. Aus Flugstaub.** Flugstaub kann wie Kammerschlamm verarbeitet werden, dabei ist Neutralisation mit CaO oder PbO entbehrlich (Crookes). — Die Darstellung erfolgt durch Auskochen mit dem vierfachen Gewichte  $\text{H}_2\text{O}$ , Fälln des gelösten Tl mit Zn, Lösen des gefällten Tl in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$ , Eindampfen zur Trockne



und Fällern der säurefreien Lsg. mit Zn (Böttger l. c.). Der wässrige Auszug des Flugstaubes gibt, in Siedhitze mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  übersättigt, mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  einen Niederschlag, der abfiltr. wird; das im Filtr. vorhandene Tl wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, das  $\text{Tl}_2\text{S}$  wie oben auf  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und Tl-Metall weiter verarbeitet (Böttger). — Durch wiederholtes Auskochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  in Lsg. gebracht, daraus mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$   $\text{Tl}_2\text{S}$  gefällt, dieses in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  gelöst; aus dem durch Kryst. gereinigten  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  wird mit  $\text{NH}_3$  und KJ TlJ gefällt und dieses nach dem Trocknen mit KCN zusammengeschmolzen (Werther, J. pr. 91. 385; 92. 128, 351, 358). — Flugstaub wird wiederholt mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  (Carstanjen) oder mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgekocht, aus dem Filtr. entweder sofort oder nach dem Erkalten (Carstanjen) mit HCl unter tüchtigem Umschütteln TlCl gefällt, das in Sulfat verwandelt und durch den Strom zersetzt wird; die vollständige Abscheidung erfordert einige Tage; das Metall wird bei Luftabschluss gewaschen, zwischen Papier gepresst, getrocknet und mit KCN geschmolzen (Wöhler, A. 142. 263). Wird Tl durch Zn gefällt, so ist dasselbe durch Kneten in eine feste Masse zu verwandeln, die auf dem Amboss mit dem Hammer in dichte Würfel geschlagen wird; es wird ohne Flussmittel im Porzellantiegel geschmolzen und in Stangen gegossen, wobei durch die sich bildende kleine Menge von  $\text{Tl}_2\text{O}$  etwa vorhandene fremde Metalle vollständig entfernt werden (Carstanjen l. c.). Um thunlichst reines TlCl zu erhalten, wird nach Schaffner (A. W. 63. 2. Abth. 176) Flugstaub, der reich an  $\text{As}_4\text{O}_6$  und  $\text{FeSO}_4$  ist, daneben kleine Mengen Sb, Ag und  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  enthält, durch Auskochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fällern von TlCl mit HCl aufgearbeitet, das zuerst erhaltene Chlorür neuerlich in Sulfat verwandelt, aus diesem wieder Chlorür gefällt u. s. w. Nach mehrmaliger Fällung des TlCl wird wieder Sulfat daraus gemacht, dieses durch Zn gefällt, das Metall im Fe- oder Porzellantiegel geschmolzen, in Papierformen gegossen und das Metall unter ausgekochtem  $\text{H}_2\text{O}$  aufbewahrt.

Um von vornherein thunlichst fremde Metalle ungelöst zu lassen, behandelt Gunning (Z. 1868. 370) den Flugstaub mit Knochenasche und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , somit mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in der Wärme, fällt nach zweimaligem Ausziehen die vereinigten Filtr. mit HCl, und aus dem Filtr. von TlCl die noch in Lsg. befindlichen kleinen Mengen von TlCl und  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ -Salzen unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit KJ. Das aus Flugstaub dargestellte rohe TlCl enthält stets As als  $\text{Tl}_2\text{As}_2\text{O}_8$ , Thalliarсениat, und gibt mit  $\text{H}_2\text{S}$  einen rothgelben, schon von Böttger (A. 128. 250) beobachteten, irrtümlich für ein höheres Sulfid gehaltenen Niederschlag. Wird rohes TlCl in eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingetragen und in dieselbe unter Erhaltung der alkalischen Reaktion Cl eingeleitet, so fällt schwarzes  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , das nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{SO}_2$  in  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  übergeführt wird; aus dem kryst. Sulfat wird dann reines Metall erhalten.

Die Reduktion von TlCl mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kohle, am besten Kienruss, erfolgt schon bei mässiger Rothglut, ist aber in Folge der Leichtflüchtigkeit des Metalles mit Verlusten verbunden (Wöhler, A. 164. 74).

Wird Tl mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lsg. gebracht, die wie bei Flugstaubauszügen oft nur 0,2 bis 1% Metall enthält, so kann man zuerst TlCl, und aus dem Filtr. mit KJ TlJ oder direkt mit KJ alles Tl als TlJ fällen; das TlJ wird durch Abdampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Sulfat verwandelt



und daraus durch Zn oder den Strom Metall gewonnen (Nietzki, A. Ph. [3] 7. 385; auch D. 219. 262).

$\text{H}_2\text{SO}_4$ -freies  $\text{TlCl}$  kann mit KCN oder schwarzem Flusse geschmolzen werden; das dadurch reduzierte Metall wird in Sulfat verwandelt, die etwa vorhandenen fremden Metalle werden mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, das Filtr. wird mit  $\text{HCl}$  gefällt, der Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{O}$  zur Entfernung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschen, getrocknet und mit schwarzem Flusse reduziert. So dargestelltes Tl ist ganz rein (Willm, Bl. 5. 354; l. c. [2] 2. 89; A. ch. [4] 5. 5).

Statt durch Fällung des aus Flugstaub in Lsg. gehenden  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{KJ}$  kann man durch Eindampfen der ersten konz. Filtr. Kryst. von Thalliumalaun  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  darstellen; die Mutterlauge der ersten Kryst. gibt auf Zusatz von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und neuerliches Abdampfen noch eine kleine Menge unreinen Tl-Alauns, die letzten Mutterlaugen enthalten nur sehr wenig Tl mehr; durch zweimaliges Umkrystallisiren der Rohkryst. aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man den Tl-Alaun rein, und durch Zersetzung mit Zn daraus reines Tl (Stolba, J. 1873. 282).

4. Aus  $\text{ZnSO}_4$ -Lauge. Bunsen (l. c.) fällt aus der oben erwähnten Lauge durch Zn-Streifen Tl zusammen mit Cu und Cd, zieht aus dem mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschenen Metallpulver durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Tl und Cd aus, und fällt aus der Lsg. mit  $\text{KJ}$   $\text{TlJ}$ , das weiter auf Tl zu verarbeiten ist; aus 1 cbm Lauge wurden 600 g Tl gewonnen.

Eigenschaften. Weisses, dem Pb ähnliches Metall (Crookes, Lamy), mit einem Stiche ins Bläulichgraue (Lamy); das durch Zn gefällte Tl ist krystallin. (Carstanjen); durch Erstarren von geschmolzenem Metall erhaltene Stücke sind ebenfalls krystallin., zeigen beim Biegen die Erscheinung des „Schreiens“ (Lamy); sehr weich, mit dem Nagel, auch durch Pb zu ritzen (Crookes), lässt sich schneiden, sehr gut hämmern, ist aber wenig zähe (Crookes, Lamy); Feilen und Sägen verschmiert es sofort; absolute Festigkeit und Elasticität geringer als bei Pb (Crookes); lässt sich auf 0,015 mm Dicke auswalzen (Lamy), in der Kälte schweissen (Crookes); gibt auf Papier einen Strich (Crookes, Lamy); derselbe verschwindet bald, wird aber durch lösl. Sulfide wieder sichtbar (Crookes). SG. 11,862 (Lamy), 11,777 bis 11,9 (Werther, J. pr. 89. 189); geschmolzenes Metall hat SG. 11,853, bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $11^\circ$  (de la Rive, C. r. 56. 588), 11,81 (Crookes); gehämmertes hat SG. 11,88 (Crookes), Tl-Draht SG. 11,808 (de la Rive), 11,91 (Crookes).

S.  $290^\circ$  (Lamy),  $285^\circ$  (Crookes); in Rothglut flüchtig, siedet in Weissglut, lässt sich im H-Strome leicht dest., verdichtet sich aber nicht vollständig (Crookes); an der Luft über den S. erh. gibt es braune Dämpfe (Crookes); in höherer T. oxydirt es sich bei Luftzutritt und entwickelt dabei einen eigenthümlich riechenden, weisslichen oder röthlichen Dampf; der Geruch hält noch lange nach dem Erkalten an (Lamy). Der lineare Ausdehnungskoeffizient bei  $40^\circ$  ist für geschmolzenes Tl = 0,00003021, der Zuwachs desselben für  $1^\circ$  11,41 in Hundertmilliontheilen, die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis  $100^\circ$  0,003135 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Schlechter Leiter der Wärme; zieht sich beim Abkühlen stark zusammen. Das Flammenspectrum

zeigt ausser der intensiven Linie in Grün  $\lambda = 535$  noch einen nebelhaften Streifen mit der Wellenlänge  $\lambda = 568,0$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 76. 1263); im ultrarothem Spectrum ist eine Linie von annähernd  $\lambda = 1150$  (Becquerel, C. r. 99. 374). Die intensive grüne Linie fällt nach Crookes mit der Ba-Linie  $\delta$  von Bunsen und Kirchhoff zusammen; nach Gassiot (Proc. R. Soc. 12. 536) ist dies jedoch unrichtig, und zeigen sich bei 80facher Vergrößerung die beiden Linien durch einen dunklen Streifen getrennt. Nach Kirchhoff und Bunsen (A. ch. [3] 67. 389) entspricht die Tl-Linie keiner Linie des Sonnenspectrums. Durch NaCl wird die Flammenfärbung des Tl verdeckt (Nicklès, C. r. 58. 132); die Spectrallinie bleibt jedoch sichtbar (Crookes); nach Nicklès sollte sie verschwinden. Miller (Proc. R. Soc. 12. 407) will ausser der grünen Linie noch eine im orange, drei im grünen, eine im blauen Theile des Spectrums beobachtet haben. Ueber das Spectrum vergl. Ciamician (A. W. 76. 2. Abth. 499); über Umkehrung des Spectrums Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. 27. 132, 350, 494), auch Cornu (C. r. 73. 332; 100. 1181); über den Einfluss eines starken Magnetfeldes auf die Spectrallinien Fievez (Bl. de l'acad. Belg. [3] 9. 381). Diamagnetisch; schlechter Leiter der Elektrizität (Lamy); bei der Elektrolyse werden saure Lsgn. des Tl nicht, neutrale unvollständig, ammoniakalische oder alkalische Lsgn. vollständig gefällt (Schucht, Ch. N. 47. 209); zwischen zwei Pt-Platten fällt aus einer Lsg. von  $\text{TlNO}_3$  je nach der Menge freier Säure entweder nur  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  oder dieses mit etwas Tl, aus alkalischen Lsgn.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  und Tl (Schucht, Fr. 1883. 485).

Das Atomgewicht fand Crookes (Proc. R. Soc. 20. 475) durch Ueberführen von Tl in  $\text{TlNO}_3$ , wie durch Bestimmung des zur Zersetzung von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  erforderlichen  $\text{Ba(NO}_3)_2$ , das AG. des N = 14,009, von O = 47,800 gesetzt, im Mittel von zehn Bestimmungen zu 203,642 mit Abweichungen bis 203,628 resp. 203,666. Clarke (Phil. Mag. [5] 12. 101) berechnet es, H = 1 gesetzt, zu 203,715, O = 16 gesetzt, zu 204,183. Lamy hat aus der Analyse des  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  204,3, durch Bestimmung des Cl im  $\text{TlCl}$  204,0; Heberling (A. 134. 11) aus  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  204,13, aus  $\text{TlCl}$  203,65; Werther (J. pr. 104. 178) durch Zersetzung von  $\text{TlI}$  mit Zn und KOH 204,4, mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  203,5 gefunden. Nach den neuesten Bestimmungen von Lepierre (C. r. 116. 580) ist AG. durch Elektrolyse von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  bestimmt 203,52 bis 203,69, durch Bestimmung von Tl in  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  nach Ueberführen desselben in  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und elektrolytischer Abscheidung des Tl 203,53 bis 203,73, durch Verwandlung von Thallosalzen in  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  durch Schmelzen mit KOH 203,44 bis 203,79, durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen Tl und O bei der Reduktion von  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  mit H 203,54 bis 203,60; das Mittel aus allen Bestimmungen ist 203,62. Meyer und Seubert (Atomgewichte 1883) berechneten das AG. zu 203,70. Die D. ist bei  $1636^\circ$  16,11, bei  $1728^\circ$  14,25; für  $\text{Tl}_2$  berechnet 14,17 (Biltz und V. Meyer, B. 22. 725).

Werthigkeit. Tl ist ein- und dreiwertig. Die Oxydulsalze sind mit denen der Alkalimetalle isomorph; diesen steht es auch wegen der Löslichkeit des  $\text{TlOH}$ ,  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  u. s. w. nahe; in vielen anderen Beziehungen gleicht es dem Pb; dem Quotienten von Atomvolum durch



AG. = 8,91 nach steht es diesem zunächst (Donat und Mayr B. 1883. 1588).

Von Luft oder O wird das Metall in höherer T. leicht c unter  $H_2O$  wird es wieder blank wegen der Löslichkeit des  $Tl_2O$  i daher wird es am besten in luftfreiem  $H_2O$  aufbewahrt (Böttger, 379); durch  $KMnO_4$  wird es schon in der Kälte oxydirt (Crookes, 15. 204); ebenso durch elektrolytischen O in  $Tl_2O_3$  verwandelt (W A. 146. 263, 375).  $H_2O$  wird bei  $100^\circ$  nicht zersetzt (Lamy), wo bei Rothglut (Crookes). Verd.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  lösen es leicht noch schneller; konz.  $HCl$  löst nur schwierig (Crookes, Lamy). I Atm. von N ist es auch in sehr hoher T. unveränderlich, im P-I überzieht es sich mit einer blasigen, schwärzlichen Masse (Flem Z. 1868. 292). Die Oxyde des Tl werden nur schwierig von H i (Crookes, Lamy); das Metall nimmt bei ca.  $500^\circ$  und 760 mm Vol. H auf, gibt aber keine Verbindung damit (Troost und I feuille, A. ch. [5] 2. 273). Kohle, schwarzer Fluss, CO, Ox KCN reduzieren das Metall aus seinen Verbindungen mit O,  $Tl_2SO_4$  gibt damit  $Tl_2S$ ; in  $CO_2$  verändert sich geschmolzenes T (Flemming). Aus neutralen Salzlsgn. fällt Zn, nicht Sn o kryst. Tl (Lamy); aus alkalischen Lsgn. fällt beim Kochen auch Trauben- und Milhzucker Tl, jedoch unvollständig (Str A. 135. 207). Tl verdrängt Pb, Cu, Ag, Hg und Au aus ihre (Reid, Ch. N. 12. 242). Nach Lamy (C. r. 57. 442), Paule 57. 494), Grandeau (Institut 1863. 333) sind die Tl-Verbir sehr giftig; nach Blake (C. r. 111. 57) sind die Wirkungen der Salze viel ausgedehnter, als die der  $Tl_2O$ -Salze.

Ueber die Reaktionen der beiden Oxyde siehe bei diesen.

### Thallium und Wasserstoff.

Nach Herapath (Pharm. J. Trans. 4. 302) soll eine Ver von Tl mit H existiren; Crookes bezweifelt die Existenz, da Zn L lösen in Säuren nur H entwickelt. Rothglühendes Tl wird vo H-Strome mechanisch fortgerissen und solcher H verbrennt mit Flamme; aus demselben setzt sich Tl als braunes Pulver, a Spiegel ab (Crookes). Nach Troost und Hautefeuille (A. 2. 273) absorbirt Tl bei ca.  $500^\circ$  und 760 mm nur einige Vol. aber keine Verbindung damit.

### Thallium und Sauerstoff.

Es existiren nur zwei gut charakterisirte Oxyde: Oxydul T Oxyd  $Tl_2O_3$ . Das von Crookes angenommene Suboxyd existi Lamy nicht, und die von Carstanjen (J. pr. 101. 55), sowie (G. 17. 450) beschriebene Thalliumsäure, die  $TlO_2$  sein sollte, Lepsius (Ch. C. 1891. 1. 694) gleichfalls zu streichen (ve  $Tl_2O_3, H_2O$ ). Ein angebliches Sesquioxyd (Schönbein, J. pr.

sehr fraglich; ein Oxyduloxyd  $3\text{Tl}_2\text{O} \cdot 2\text{Tl}_2\text{O}_3$  wurde zufällig einmal alten (Wyruboff, Bl. soc. franç. Minéral. 12. 536).

### Thalliumoxydul.

$\text{Tl}_2\text{O}$ ; MG. 423,36; 100 Thle. enthalten 96,23 Tl, 3,77 O.

**Darstellung.** Das Metall läuft an der Luft an und überzieht mit einer dünnen grauschwarzen Schicht von  $\text{Tl}_2\text{O}$ , welche die weiterende Oxydation verhindert; auch bei  $100^\circ$  erfolgt keine tieferfönde Oxydation; durch Einlegen in  $\text{H}_2\text{O}$  wird das  $\text{Tl}_2\text{O}$  gelöst und Metall erscheint wieder blank. Entsteht auch durch Erhitzen von  $\text{D}^{\text{H}}$  auf  $100^\circ$  bei Luftabschluss.

**Eigenschaften.** Schwarzes, hygroskopisches, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Pul- gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  vorübergehend gelbes  $\text{Tl}(\text{OH})$ ; S. bei  $300^\circ$ ; die gelbe Flüss. greift Glas stark an (Lamy); wird von H in Glüh- nur schwierig (Crookes, Lamy), wohl aber von CO reduziert (Manning l. c.). Die Bildungswärme für  $(\text{Tl}^2, \text{O})$  ist 42240 cal. (Monsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Die Salze des  $\text{Tl}_2\text{O}$  sind farblos, wenn die Säuren keine charakter- sche Farbe haben.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus Lsgn., die stark angesäuert sind,  $\text{Tl}_2\text{S}$ ; neutrale Lsgn. von Salzen mit starken Säuren werden theil- we gefällt (Hebberling, A. 134. 11); aus Acetat- und Karbonat- l. wird alles Tl als schwarzes, sich leicht zusammenballendes  $\text{Tl}_2\text{S}$  eschieden. Aus alkalischen Lsgn. wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzbraunes,  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser mit brauner Farbe etwas lösl.  $\text{Tl}_2\text{S}$  gefällt, das in  $\text{H}_2\text{S}$ , Alkalihydroxyden und Karbonaten, KCN unlösl. ist (Crookes, Lamy).  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  gibt anfangs rothbraune Färbung, weiterhin, auch beim chen, einen braunrothen, allmählich schwarz werdenden Niederschlag, sich schlecht absetzt und leicht durch das Filter geht;  $\text{K}_2\text{S}$  fällt ort schwarzes  $\text{Tl}_2\text{S}$ . Hydroxyde und Karbonate der Alkalien fällen O-Lsgn. nicht;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt saure und neutrale Lsgn. nicht, aus alischen Lsgn. fällt weisses krystallin.  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$ .  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt aus ht zu verd. Lsgn.  $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , weiss, krystallin., in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  und n Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. HCl und lösl. Chloride en weisses, wlösl., am Lichte violett werdendes (Hebberling l. c.)  $\text{Tl}$ ; HJ und Jodide selbst aus sehr verd. Lsgn. erst rothgelbes, all- blich oder beim Kochen sogleich gelb werdendes  $\text{TlJ}$  (Hebberling).  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  fällt gelbes  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , rothes  $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , beide in  $\text{H}_2\text{O}$  alich lösl. (Hebberling).  $\text{PtCl}_4$  fällt auch sehr verd. Lsgn. blass- (Crookes). KCN gibt weisses, im Ueberschusse lösl.  $\text{TlCN}$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_{12}$  fällen nicht (Lamy). KSCN fällt einen sen, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Niederschlag (Willm). In der Borax- e löst sich  $\text{Tl}_2\text{O}$  klar und farblos auf; bei längerem Erhitzen auf weit unter Rothglut färbt sich die Perle im Oxydationsfeuer tief in, in höherer T. tritt wieder Entfärbung unter Entwicklung von in (Sorby, Ch. N. 19. 309); in der Reduktionsflamme färben sich sphorsalz- und Boraxperlen grau, werden opak (Chapmann, Phil. 3. [5] 2. 397).



**Thalliumhydroxydul.****Thalliumoxydulhydrat.**

$\text{TlOH}$ ; MG. 220,66; 100 Thle. enthalten 95,93  $\text{Tl}_2\text{O}$ , 4,07  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bildung.** Durch Oxydation von Tl unter lufthaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht eine stark alkalisch reagirende Lsg. von  $\text{TlOH}$ , bei längerer Einwirkung scheiden sich durchsichtige, etwas  $\text{CO}_2$  enthaltende Kryst. ab (Böttger, D. 197. 379). — Durch öfteres Erhitzen von Tl auf  $100^\circ$  und Eintauchen in  $\text{H}_2\text{O}$  (Willm). — Durch Zersetzen von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  mit der berechneten Menge  $\text{Ba(OH)}_2$  (Lamy).

**Eigenschaften.** Gelbe, krystallin. Masse, auch prismatische Nadeln; zufällig als rhombische Kryst. von der Formel  $\text{TlOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten (Willm). Bei  $100^\circ$ , auch bei gewöhnlicher T. im Vakuum entweicht  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von schwarzem  $\text{Tl}_2\text{O}$ , das noch die Form der Kryst. besitzt. Reagirt stark alkalisch, schmeckt laugenhaft, greift Glas und Porzellan an; in  $\text{H}_2\text{O}$  farblos lösl. (Lamy), auch in Alk. Die Bildungswärme für  $(\text{Tl}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}) = 3230 \text{ cal.}$ ,  $(\text{Tl}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}) = 45470 \text{ cal.}$  entspricht  $2\text{TlOH}$ ; bei Bildung aus den Elementen ( $\text{Tl}, \text{O}, \text{H}$ ) = 56915 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Mit  $\text{TlOH}$  frisch getränkte Papierstreifen werden durch  $\text{O}_3$  braun gefärbt; die Empfindlichkeit der Reaktion soll grösser sein als die von KJ-Stärkepapier; doch hängt sie von der Konzentration der benutzten Lsg., auch ihrem Gehalte an  $\text{CO}_2$  ab; wenn solches Papier Guajak-tinktur bläut, soll der Nachweis von  $\text{O}_3$  auch neben  $\text{N}_2\text{O}_3$  möglich sein (Lamy, Bl. [2] 11. 210). Letzteres wird von Huizinga (J. 1867. 179) direkt bestritten. Nach Schöne (Bl. [2] 29. 538) wird  $\text{TlOH}$ -Papier auch durch flüss. wie gasförmiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebräunt, ist darum zum Nachweis von  $\text{O}_3$  überhaupt unbrauchbar. Curcumafarbstoff wird anfänglich gebräunt, weiterhin ganz entfärbt (Werther l. c.); auch durch Schreiben mit einem Stücke metallischen Tl auf Curcupapier erfolgt beim Befeuchten nach einiger Zeit erst Braunfärbung der Schriftzüge, dieselben verschwinden aber wieder (Erdmann, J. pr. 89. 381).

**Thalliumsesequioxyd.** Bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  unter gegenseitiger Reduktion beider Körper, auch bei der Oxydation von Tl mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entsteht eine kleine Menge eines in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. gelben Oxydes, das KJ-Stärke bläut; über die Zusammensetzung desselben ist nichts Genaueres bekannt (Schönbein, J. pr. 93. 35; vergl. auch  $\text{TlOH}$ ).

**Thalliumoxyd.****Thalliumhyperoxyd.**

$\text{Tl}_2\text{O}_3$ ; MG. 455,28; 100 Thle. enthalten 89,48 Tl, 10,52 O.

**Darstellung.** Beim S. vereinigt sich Tl mit O unter Feuererscheinung; das entstehende  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  ist unter Rothglut beständig, bei

Rothglut zerfällt es theilweise, bei heller Rothglut vollständig in  $Tl_2O$  und  $O$  (Lamy). Aus  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  entsteht es bei  $300^\circ$  (Lamy), schon bei  $100^\circ$  (Strecker, A. 135. 207; Carneggie, Ch. N. 60. 113).  $Tl$  als + Pol dem Strome von mehreren Bunsen'schen Elementen ausgesetzt bedeckt sich mit schwarzem  $Tl_2O_3$  (Wöhler, A. 146. 263, 375); bildet sich durch den elektrischen Strom auch aus  $TlNO_3$  (Flemming, Z. 1868. 292). Kryst.  $Tl_2O_3$  entsteht beim Schmelzen von  $Tl_2SO_4$  oder  $TlNO_3$  mit der sechs- bis zehnfachen Menge  $KOH$  bei Dunkelrothglut und Waschen der Schmelze mit  $H_2O$  und Alk. (Lepierre, C. r. 116. 580), auch durch Schmelzen von  $Tl_2CrO_4$  mit  $KOH$  und Auslaugen der Schmelze mit  $H_2O$  (Lepierre und Lachaud, C. r. 111. 196). Durch Einwirkung von  $KMnO_4$  auf Metall oder  $Tl_2O$  (Crookes, Ch. N. 15. 204). Durch Zersetzung von Thalliumchloridammoniak mit  $H_2O$  nach:  $2(TlCl_3 \cdot 3NH_3) + 3H_2O = 6NH_4Cl + Tl_2O_3$  (Willm l. c.).

Eigenschaften. Schwarzes Pulver (Lamy), hexagonale Blättchen von bis 1 mm Durchmesser (Lepierre und Lachaud l. c.). SG. 5,56 bei  $0^\circ$  (Lepierre und Lachaud). S.  $759^\circ$  (Carnelley und O'Shea, Soc. 45. 409). Zersetzt sich in lebhafter Rothglut in  $Tl_2O$  und  $O$  (Lamy; Lepierre l. c.).  $H$  reduzirt es in Glühhitze zu  $Tl_2O$  neben etwas  $Tl$  (Werther, J. pr. 91. 385; 104. 178);  $HCl$  löst es in der Kälte, theilweise als  $TlCl$  (Lamy); mit  $S$  gemengt explodirt es durch Reibung (Böttger, N. Rep. Pharm. 24. 243);  $H_2SO_4$  ist in der Kälte ohne Wirkung (Lamy), löst wenig (Lepierre und Lachaud), löst in der Wärme zu  $Tl_2SO_4$  neben freiwerdendem  $O$  (Lamy); beim Schmelzen mit Salpeter soll es nach Crookes ein höheres Oxyd, Thalliumsäure, geben, deren K-Salz intensiv rothviolette Lsgn. liefert; nach Lepsius (Ch. C. 1891. 1. 694) rührt diese Färbung von  $KMnO_4$  her und existirt die Thalliumsäure nicht (vergl. bei  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ ); mit  $\frac{1}{8} Sb_2S_3$  gemengt, entzündet es sich bei geringer Friktion oder durch einen elektrischen Funken ohne Knall Böttger l. c.);  $CO$  reduzirt es vollständig (Flemming l. c.); schmelzendes  $KOH$  löst es nicht (Lepierre und Lachaud).

Die Salze des  $Tl_2O_3$  entstehen durch Lösen des  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  in Säuren, durch Oxydation von  $Tl_2O$ -Salzen mit Königswasser oder rauchender  $HNO_3$  (Carstanjen l. c.); reine  $HNO_3$  oxydirt sie nicht (Willm l. c.). Sie sind wenig beständig, doch die lösl. zumeist krystallisirbar; werden durch  $H_2O$  leicht zersetzt; sie enthalten auf 1 At.  $Tl$  3 At. einbasischer Säuren (Willm, Strecker); ihre sauren Lsgn. werden von  $H_2O$  unter Fällung von  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  zersetzt (Willm). Durch  $H_2S$  werden sie unter Abscheidung von  $S$  zu  $Tl_2O$ -Salzen reduzirt (Carstanjen); anfänglich fällt wenig mennigerother Niederschlag, der sich schwer absetzt, allmählich schwarz wird; beim Kochen bleibt nur  $S$  ausgeschieden (Hebberling).  $(NH_4)_2S_x$  fällt aus  $TlCl_3$  einen rothbraunen Niederschlag, der schlecht filtrirbar ist, beim Kochen in schwarzes  $Tl_2S$  übergeht;  $K_2S$  fällt sofort schwarzes  $Tl_2S$ . Durch Hydroxyde und Carbonate der Alkalien, Borax, auch  $Ba(OH)_2$  und  $Ca(OH)_2$  (Hebberling) wird braunes, gallertartiges, durch Erhitzen sich gut absetzendes  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  gefällt; Weinsäure verhindert die Fällung nicht (Willm);  $NH_3$  fällt in der Kälte nicht vollständig, Weinsäure verhindert die Fällung (Willm),  $NH_4$ -Salze lösen die Fällung von  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  leicht auf (Carstanjen).  $HCl$  und Chloride,  $HBr$  und Bromide sind ohne



Wirkung: KJ reduziert, so dass ein Gemenge von TlJ und J als schwarzer Niederschlag fällt, aus dem  $\text{CS}_2$  das J löst, gelbes TlJ bleibt zurück (Carstanjen).  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  reduziert  $\text{TlCl}_3$  zu  $\text{TlCl}$  ohne Abscheidung von S (Hebberling), unter Abscheidung von S (Carstanjen); ebenso reduziert  $\text{SnCl}_2$  und fällt  $\text{TlCl}$  (Carstanjen). Durch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entstehen Niederschläge; nur der letztere, rothgelbe, ist konstant, auch in Kochhitze unveränderlich (Hebberling).  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt einen in der Kälte weissen, schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zersetzt, in  $\text{NH}_3$  lösl. ist; aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  fällt beim Kochen ebenfalls  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Hebberling, Strecker).  $\text{PtCl}_4$  ist ohne Wirkung (Hebberling). KCN fällt nicht; KSCN reduziert bei Koch-T. und gibt einen gelben, in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Niederschlag (Carstanjen);  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen gelben, durch Erhitzen grün werdenden (Willm), zeisiggrünen Niederschlag (Strecker);  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_{12}$  einen gelben (Strecker), grünlichgelben Niederschlag (Willm, Hebberling).

**Verbindung mit  $\text{NH}_3$ .** Aus der Lsg. von  $\text{TlCl}_3$  fällt auf Zusatz von  $\text{NH}_3$ , dann  $\text{HCl}$ , dann wieder von  $\text{NH}_3$  ein schneeweisses, sandiges Krystallpulver  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , welches durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig unter Abscheidung von braunem  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zersetzt wird; mit Alk. kann die Verbindung gewaschen, dann getrocknet werden (Carstanjen).

### Thalliumhydroxyd.

#### Thalliumoxydhydrat.

$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 473,24; 100 Thle. enthalten 96,20  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  
3,80  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bildung.** Durch Fällung von  $\text{TlCl}_3$  mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{NH}_3$  (Willm); durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in eine mit  $\text{KOH}$  oder Alkalikarbonat vermischte Lösung eines  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salzes (Willm); durch Erhitzen einer Lsg. von  $\text{TlCl}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaClO}$  (Strecker l. c.); durch Einwirkung von feuchtem  $\text{O}_3$  auf  $\text{Tl}$  oder auf wässrige Lsg. von  $\text{TlOH}$  (Schönbein, J. pr. 93. 35); durch Oxydation von  $\text{Tl}$  und  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salzen mit  $\text{KMnO}_4$  unter gleichzeitiger Abscheidung von  $\text{MnO}_2$  (Crookes, Carstanjen); beim kurze Zeit dauernden Schmelzen von  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  mit  $\text{KOH}$  und Auflösen der Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  (Carneggie, Ch. N. 60. 113); aus mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  übergossenem Thalliumamalgam bei der Einwirkung von  $\text{O}$  (Schönbein); bei der Elektrolyse neutraler, auch mit  $\text{NH}_3$  (Crookes),  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  (Werther) versetzter Lsgn. von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und  $\text{TlNO}_3$  am + Pol aus Pt-Blech (Crookes, Böttger, J. pr. 90. 27; Flemming, Z. 1868. 292).

**Eigenschaften.** Braunes Pulver (Crookes), glänzende braune Schuppen (Schönbein); bei  $100^\circ$  getrocknet enthält es 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wäre somit Metahydrat (Lamy, Crookes); ist wasserfrei, Anhydrid (Birnbaum, A. 138. 133); enthält nur wenig  $\text{H}_2\text{O}$  (0,37%) (Strecker); verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $115^\circ$  (Werther). Durch Trocknen bei  $100^\circ$ ,

auch schon bei 60 bis 70° soll es theilweise in  $Tl_2O$  übergehen (Werther). Unlöslich in  $H_2O$  und Alkalilsgn., wird von diesen nicht zersetzt (Werther); mit Lsg. von  $NH_4Cl$  erh. löst es sich vollständig unter Entwicklung von  $NH_3$  (Willm). Frisch gefälltes Oxyd ist löslich in  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  u. s. w., trockenes entwickelt mit  $HCl$   $Cl$ , mit  $H_2SO_4$   $O$  und geht in  $Tl_2O$ -Salz über (Lamy). Von Reduktionsmitteln, auch von  $H_2O_2$  (Schönbein) wird es leicht reduziert. Die Bildungswärme für  $(Tl^2, O^3, 3H^2O) = 86340$  cal., für  $(Tl^2O, O^2, 3H^2O) = 44100$  cal. entspricht 2 Mol.  $Tl(OH)_3$ ; die Bildung aus  $(TlOH, O, H^2O) = 20435$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Ueber elektrische Leitungsfähigkeit siehe Ostwald (Phil. Mag. [5] 22. 104). Wird  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  in starker  $KOH$ -Lsg. suspendirt und  $Cl$  eingeleitet, so entsteht eine intensiv violette Lsg., in der Carstanjen (J. pr. 101. 55) die K-Verbindung eines O-reicheren Oxydes, der sogen. Thalliumsäure, annahm. Piccini (G. 17. 450) erhielt denselben Körper in reichlicherer Menge durch Elektrolyse einer 30%igen Lsg. von  $KOH$ , in die ein Streifen von  $Tl$ -Blech als  $+$  Elektrode eingetaucht war, auch bei der Einwirkung von  $Tl_2SO_4$  auf eine 8%ige Lsg. von  $KClO$ , der ein Viertel ihres Gewichtes an  $KOH$  zugesetzt war, bei 100°. Nach dem Absetzen des gebildeten  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  wird die klare violette Flüss. abgehebert, zur Entfernung von  $H_2SO_4$  und  $CO_2$  mit sehr verd. Lsg. von  $Ba(NO_3)_2$  versetzt, wieder abgezogen und durch mehr  $Ba(NO_3)_2$  ein violetter Niederschlag gefällt, der alles  $Tl$  als  $TlO_2$  enthalten soll. Nach Lepsius (Ch. C. 1891. 1. 694) ist die violette Lsg. nichts anderes als  $HMnO_4$ , entstanden aus dem  $Mn$ -Gehalte des  $Tl$ .

**Thalliumorthohydrat**  $Tl(OH)_3$  wird durch längeres Schmelzen von  $Tl_2O_3$  mit  $KOH$  und Aufnehmen der Schmelze mit  $H_2O$  als krystallin. Tafeln erhalten, die löslich in  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  sind; bei 340° noch kein  $H_2O$  verlieren (Carneggie, Ch. N. 60. 113).

**Thalliumoxyduloxyd**  $3Tl_2O \cdot 2Tl_2O_3$  wurde zufällig bei längerem Aufbewahren von  $Tl$  unter  $H_2O$  als schwarze, krystallin. Substanz erhalten (Wyruboff, Bl. soc. franç. Minéral. 12. 536).

## Thallium und Chlor.

### Thalliumchlorür.

$TlCl$ ; MG. 239,07; 100 Thle. enthalten 85,21  $Tl$ , 14,79  $Cl$ .

**Bildung.** Aus  $Tl_2O$ -Salzen durch Fällung mit  $HCl$  oder Chloriden als weisser, käsiger, sich gut absetzender Niederschlag (Lamy); wird am Lichte violett (Hebberling); bei längerem Stehen feinkörnig und dicht (Carstanjen).

**Eigenschaften.** Kryst. aus heissen Lsgn. (Lamy) in Würfeln (Hebberling), auch aus heisser Lsg. von  $Na_2CO_3$  (Carstanjen). Schmilzt leicht zur biegsamen, durchsichtigen (Lamy), braunen (Hebber-



ling), gelblichen, mit dem Messer schwer zu schneidenden Masse (Carstanjen); wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss (Crookes und Church); erstarrt krystallin., braun; wird aber bald wieder weiss (Hebberling). SG. des geschmolzenen 7,02 (Lamy). Sied. 719 bis 731° (Carnelley und Williams, Soc. 33, 281). D. nach sieben Bestimmungen 7,43 bis 8,75, berechnet für  $\text{TlCl}$  8,49 (Roscoë, Proc. R. Soc. 27, 426). Bildungswärme für  $(\text{Tl}, \text{Cl}) = 48580 \text{ cal.}$ , für  $(\text{Tl}, \text{Cl}, \text{Aq}) = 38480 \text{ cal.}$ , für  $(\text{TlOHAq}, \text{HClAq})$ , wenn Lsg. erfolgt  $= 13740 \text{ cal.}$ , für  $(\text{TlOHAq}, \text{HClAq})$  bei vollständiger Fällung  $= 23840 \text{ cal.}$ , für  $(\text{Tl}^2\text{O}, 2\text{HCl}) = 2\text{TlCl} + \text{H}_2\text{O} = 79280 \text{ cal.}$  (J. Thomsen, Thermochem. Unters. 3, 354). Löst sich in 504 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 0° (Hebberling), in 283,4 Thln. von 15° (Crookes), in 377 Thln. von 16° (Hebberling), in 359 Thln. von 16,5° (Hebberling); bei 100° bedarf es ca. 50 Thle. (Lamy), 52,5 Thle. (Crookes), 63 Thle. (Hebberling). Die Lösungswärme für  $(\text{TlCl}) = -10100 \text{ cal.}$  (J. Thomsen, Thermochem. Unters. 3, 354). In  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  schwerer lösl. als in reinem (Lamy); die wässrige Lsg. wird durch  $\text{HCl}$  gefällt (Hebberling); die Löslichkeit nimmt mit der Menge freier  $\text{HCl}$  ab, in konz.  $\text{HCl}$  ist sie sehr gering, das sich ausscheidende Salz wasserfrei (Ditte, A. ch. [5] 22, 551). In  $\text{NH}_3$  fast unlösl.; in Alk. unlösl.;  $\text{Cl}$  führt es in  $\text{TlCl}_3$  über (Werther); dabei verhält es sich organischen Substanzen gegenüber als  $\text{Cl}$ -Ueberträger ähnlich den Chloriden anderer Metalle (Page, A. 225, 196); wie  $\text{Cl}$  wirkt auch  $\text{HCl}$  und  $\text{KMnO}_4$  (Willm). Wird durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme (Lamy), auch beim Eintragen in geschmolzenes  $\text{NaHSO}_4$  (Krause, D. 217, 323) in  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , von Königswasser theilweise in  $\text{TlCl}_3$  verwandelt (Lamy); aus der auf 90° erw. Lsg. fällt  $\text{Al}$  metallisches  $\text{Tl}$  (Cossa).

**Verbindungen mit Metallchloriden.**  $\text{TlCl} \cdot \text{HgCl}_2$  entsteht durch Lösen von  $\text{TlCl}$  in heisser Lsg. von  $\text{HgCl}_2$ ; beim Abkühlen scheiden sich lange, seidenglänzende Nadeln aus, leichter flüchtig als  $\text{TlCl}$ ; färben die Flamme intensiv grün (Carstanjen). Das lufttrockene Salz ist wasserfrei; verliert bei 120 bis 130° Spuren, bei 200° innerhalb einiger Tage alles  $\text{HgCl}_2$ ; durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}$  werden  $\text{Tl}$  und  $\text{Hg}$  vollständig gefällt (Jørgensen, J. pr. [2] 6, 82).

$6\text{TlCl} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bildet sich durch Eintragen von frisch gefälltem  $\text{TlCl}$  in konz., mit grossem Ueberschusse von rauchender  $\text{HCl}$  vermischte Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ; auch durch Erhitzen von  $\text{TlCl}$  in einem Strome von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Lebhaft zinnoberroth; in konz. heisser  $\text{HCl}$  lösl.; kryst. beim Erkalten in kleinen, luftbeständigen Prismen; wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  sofort in die Komponenten zerlegt, muss desshalb mit konz.  $\text{HCl}$  gewaschen, über  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und durch Erwärmen im  $\text{CO}_2$ -Strome getrocknet werden. Aus den Auszügen von Röstflugstaub wird durch Zusatz von viel rauchender  $\text{HCl}$  dasselbe Doppelsalz als schwerer rother Niederschlag gefällt (Wöhler und Ahrens, A. 144, 250).

Mit Roseokobaltchlorid (Purpureokobaltchlorid?) gibt es ein in orangefarbenen Nadeln kryst. Doppelsalz (Carstanjen, J. pr. 102, 143).

$\text{TlCl} \cdot \text{AuCl}_3$  scheidet sich aus heisser wässriger Lsg. von  $\text{TlCl}$  auf Zusatz von  $\text{AuCl}_3$  in glänzenden, goldfarbigen, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Kryst. aus; hinterlässt in hoher T. Thalliumgold (Carstanjen).

## Thalliumchlorid.

$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 327,77; 100 Thle. enthalten 62,15 Tl, 32,37 Cl, 5,48  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bildung.** Durch Einwirkung von Cl oder von Königswasser auf  $\text{TiCl}$  entsteht eine sehr zerfliessliche, auch im Vakuum nicht trocknende Masse, die alles Tl (Willm), nur einen Theil desselben (Werther) als  $\text{TiCl}_3$  enthält; aus unter  $\text{H}_2\text{O}$  befindlichem Tl oder  $\text{TiCl}$  bildet sich beim Einleiten von Cl, bis  $\text{PtCl}_4$  keine Fällung mehr gibt, eine Lsg. von  $\text{TiCl}_3$ , die durch  $\text{CO}_2$  von Cl befreit, beim Eindampfen im Vakuum kryst.; auch durch Lösen von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in kalter HCl.

**Eigenschaften.** Lange, dicke, farblose Säulen; verlieren bei 50 bis 60° unter geringer Zersetzung  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei 100° entweicht reichlich Cl; sehr lösl., zerfliesslich Werther). Die Bildungswärme für  $(\text{Tl}, \text{Cl}^3, \text{Aq})$  berechnet Thomsen (Thermochem. Unters. 3. 354) zu 89250 cal.

$2\text{TiCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , sehr lange, zerfliessliche Nadeln, wurde einmal zufällig beobachtet (Werther).

**Verbindungen mit Metallechloriden und mit  $\text{NH}_3$ .**  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusatz von KCl-Lsg. zu in HCl gelöstem  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Verdunsten (Rammelsberg, B. 3. 362); durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und KCl in konz. HCl (G. Neumann, A. 244. 329); grosse, glänzende, farblose Kryst., die wie alle wasserhaltigen Doppelsalze tetragonal sind, während die wasserfreien rhombisch kryst. (Neumann); nach Fock (Z. Kryst. 6. 161) hexagonal, mit  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  isomorph, was von Wyruboff (Bl. soc. de Min. 1882. Heft 2) bestritten wird. Ueber dieses und die anderen Doppelsalze vergl. auch Nicklès (J. Ph. [4] 1. 28; l. c.).

$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , grosse, durchsichtige, farblose, quadratische Kryst.; an trockener Luft verwitternd; lösl. in 7,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 18°, in 1,6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 100° (Godeffroy, Z. österr. Apoth.-Ver. 1880. Nr. 9).

$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das vorige; lösl. in 36,4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 17°, in 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 100° (Godeffroy l. c.).

**Thalliumchloridammoniak**  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  entsteht durch Zusatz einer Lsg. von  $\text{NH}_3$  in absolutem Alk. zu einer solchen Lsg. von  $\text{TiCl}_3$ ; aus konz. kalter, wässriger Lsg. von  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{NH}_3$ ; durch Kochen von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis zur vollständigen Lsg. und Zusatz von  $\text{NH}_3$ , wobei reichlicher weisser Niederschlag entsteht; durch Einwirkung von trockenem  $\text{NH}_3$  auf trockenes  $\text{TiCl}_3$  unter Wärmeentwicklung. Weisser, krystallin. Niederschlag, der mit wässrigem  $\text{NH}_3$ , dann  $\text{NH}_3$ -haltigem Alk., zuletzt mit absolutem Alk. gewaschen, im Vakuum getrocknet wird. Durch  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt sofort Abscheidung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; wird durch HCl in  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$  verwandelt; zerfällt durch Erhitzen in  $\text{TiCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  (Willm).



$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$  wird durch Lösen von  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  in  $\text{HCl}$  erhalten; gut ausgebildete, reguläre Kryst., lösl.; die beiden Salze scheinen in allen Verhältnissen mit einander kryst. zu können (Willm); kryst. rhombisch (Neumann l. c.).

$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Lsg. von  $\text{TiCl}_3$  in Ae. (Nicklès l. c.); durch Verdunsten einer mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischten Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HCl}$  (Rammelsberg); farblose, völlig durchsichtige, rhombische Tafeln (gemessen) (Nicklès); ausgezeichnete, quadratische Kryst. von regulärem Habitus (Rammelsberg); wird am Lichte gelb, auch roth von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk.; wird durch Alkalien, Karbonate leicht zersetzt; verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

$2\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{BeCl}_2$ , rhombische Tafeln (Neumann l. c.).

$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TiCl}$ , auch Thalliumsescuichlorid genannt, entsteht durch Erhitzen von  $\text{Ti}$  im  $\text{Cl}$ -Strome (Lamy); durch Lösen von  $\text{Ti}$  (Lamy), von  $\text{TiCl}$  (Crookes und Church, Ch. N. 8. 1) in Königswasser, Erhitzen, bis unter Schmelzen die  $\text{Cl}$ -Entwicklung aufhört, und Umkrystallisiren aus  $\text{HCl}$ - oder  $\text{HNO}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  (Lamy). Nach Werther entstehen auf diesem Wege nur Gemenge von  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{TiCl}$ , keine bestimmte Verbindung. Durch Fälln eines Gemenges von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Ti}_2\text{O}$ -Salz mit  $\text{HCl}$  (Willm). Gelbe, aus schwach sauren Lsgn. orangegelbe, sechseckige Blättchen (Lamy), ähnlich dem  $\text{PbJ}_2$  (Crookes und Church l. c.); luftbeständig (Werther); schmilzt zwischen  $400$  und  $500^\circ$  zur dunkelbraunen Flüss., die unter starker Zusammenziehung zur gelbbraunen Masse von SG. 5,9 erstarrt (Lamy); löst sich in 380,1 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  (Crookes), in 346 Thln. von  $17^\circ$  (Hebberling), in 52,9 Thln. von  $100^\circ$  (Crookes), in 20 bis 25 Thln. von  $100^\circ$  (Lamy); beim Lösen findet sehr geringe Zersetzung statt, in  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  dagegen nicht (Lamy); zeigt die Reaktionen der beiden Oxyde.

$\text{TiCl}_3 \cdot \text{TiCl}$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{Ti}$  oder  $\text{TiCl}$  im  $\text{Cl}$ -Strome bei  $\text{T.}$ , bei der der Körper dünnflüss. ist; blassgelbe, wenig zerfließliche Masse, leichter schmelzbar als das vorige; durch Erhitzen in dieses übergehend (Lamy).

$2\text{TiCl}_3 \cdot \text{CuCl}_2$  wird durch Verdunsten der gemischten Lsgn. erhalten. Grüne, matte Kryst. des Salzes neben weissen Prismen (?) (Willm).

**Thallochlorat**  $\text{TiClO}_3$  entsteht durch Auflösen von metallischem  $\text{Ti}$  in wässriger  $\text{HClO}_3$ ; durch Vermischen von ges. Lsgn. von  $\text{TiNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  (Crookes); durch Mischen der Lsgn. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  (Muir, Soc. 1876. 1. 857). Lange, wasserfreie Nadeln (Crookes); durch Abdampfen der Lsg. weisse, undurchsichtige, mikroskopische Kryst. vom SG. 5,5047 bei  $9^\circ$ ; luftbeständig (Muir). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $0^\circ$  2,80 Thle. Salz, bei  $20^\circ$  3,92 Thle., bei  $50^\circ$  12,67 Thle., bei  $80^\circ$  33,65 Thle., bei  $100^\circ$  57,31 Thle. (Muir). Die wässrige Lsg. wird beim Erhitzen unter Entwicklung von  $\text{Cl-O}$ -Verbindungen gelb, aus dem syrupdicken Rückstande sollen farblose, glänzende Kryst. von wasserhaltigem Perchlorat  $\text{TiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unter Abscheidung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zerfallen (Crookes).

**Thalloperchlorat**  $\text{TlClO}_4$  entsteht durch Lösen von Tl in wässriger Lsg. von  $\text{HClO}_4$ ; durch Zersetzung von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ; beim Eindampfen der Lsg. bilden sich wasserfreie, durchsichtige, glänzende, nicht zerfliessliche Kryst., die mit  $\text{KClO}_4$  und  $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$  isomorph sind; rhombisch; SG. 4,844 bei  $15,5^\circ$  (Roscoë, Soc. [2] 4. 504). S.  $501^\circ$  (Carnelley und O'Shea, Soc. [2] 45. 409); zersetzlich in der Nähe des Sied. des Hg unter Schwärzung; 1 Thl. Salz löst sich in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , 0,6 Thln. von  $100^\circ$ ; in Alk. unlösl. (Roscoë).

## Thallium und Brom.

### Thalliumbromür.

$\text{TlBr}$ ; MG. 283,46; 100 Thle. enthalten 71,86 Tl, 28,14 Br.

$\text{TlBr}$  bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente; bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. verläuft dieselbe energischer (Nicklès, J. Ph. [4] 1. 28); durch Fällung eines  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salzes mit  $\text{KBr}$  als weisser, deutlich krystallin. Niederschlag, viel schwerer lösl. als  $\text{TlCl}$  (Willm). Weiss, mit einem Stiche ins Gelbliche; schmilzt unter Rothglut (Crookes) zur dunkelgelben Flüss., die hellgelb erstarrt, dem geschmolzenen  $\text{TlCl}$  ganz ähnlich ist (Carstanjen). SG. 7,54 bei  $21,7^\circ$  (Clarke nach Versuchen von Twitchell, Am. 5. 240). Die Bildungswärme für  $(\text{Tl}, \text{Br}) = 41290 \text{ cal.}$ , für  $(\text{TlOHAq}, \text{HBrAq})$  bei vollständiger Fällung  $= 27510 \text{ cal.}$ , für  $(\text{Tl}_2\text{O}, 2\text{HBr}) = 2\text{TlBr} + \text{H}_2\text{O} = 91820 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

### Thalliumbromid.

$\text{TlBr}_3$ ; MG. 442,98; 100 Thle. enthalten 45,98 Tl, 54,02  $\text{Br}_3$ .

$\text{TlBr}_3$  entsteht aus mit  $\text{H}_2\text{O}$  zum Brei angerührtem  $\text{TlBr}$  mit Br unter Erhitzung und allmählicher Lsg.; im Vakuum erstarrt diese zur gelben, allmählich sich bräunenden, krystallin., zerfliesslichen Masse, die noch etwas  $\text{TlBr}$  enthält. Gelbe, verfilzte Nadeln; wenig beständig; in wässriger Lsg. ziemlich haltbar; unlösl. in Alk. (Willm). Die Bildungswärme für  $(\text{Tl}, \text{Br}_3, \text{Aq}) = 46450 \text{ cal.}$ , für  $(\text{TlO}^3\text{H}^3, 3\text{HBrAq})$  bei Bildung einer wässrigen Lsg.  $= 30680 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

$\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus  $\text{TlBr}$ ,  $\text{KBr}$  und Br; mit dem  $\text{NH}_4$ -Salz isomorph; luftbeständig; S. bei  $100^\circ$  (Nicklès).

$2\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{KBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird aus  $\text{TlBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Br und  $\text{KBr}$  erhalten; gelbliche Kryst., anscheinend regulär (Rammelsberg, B. 1870. 276).

$\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  entsteht durch Fällen einer konz. alkoholischen Lsg. von  $\text{TlBr}_3$  mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  als reichlicher, weisser Niederschlag, der mit Alk. gewaschen und getrocknet, unter partieller Zersetzung schnell gelblich wird; wird von  $\text{H}_2\text{O}$  sofort unter Abscheidung von  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



zersetzt; bei 100° klebrig, dunkelgelb; in höherer T. tritt Zerfall in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , Br und  $\text{TlBr}$  ein (Willm).

$\text{TlBr}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{TlBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und Br, auch durch Mischen von ätherischer Lsg. von  $\text{TlBr}_3$  mit Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; gelbe, verwitternde Nadeln, die bei 100° mehr als  $4\text{H}_2\text{O}$  (Nicklès l. c.), im Vakuum  $5\text{H}_2\text{O}$  verlieren, bei 100° konstant sind (Willm); schmilzt im Krystallwasser.

$\text{TlBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird wie voriges erhalten; rhombische Tafeln, bisweilen scheinbar hexagonal; schmilzt im Krystallwasser (Nicklès).

$\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$ , auch Thalliumsesquibromid genannt, entsteht durch Fällung einer in passenden Verhältnissen gemischten Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salz mit KBr; durch Mischen einer Lsg. von  $\text{TlBr}_3$  mit der erforderlichen Menge  $\text{TlBr}$ ; durch Zersetzung von  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$  mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  nach:  $3(\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}) = 2\text{TlBr}_3 + \text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$ . Rothe, sechseckige Blättchen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zum Theil zersetzlich, daher mit verd. Alk. zu waschen; beim Erhitzen bei Luftabschluss werden sie schwarz, gelb, dann braun, schmelzen und liefern dabei in der Hitze braunes, nach dem Erkalten gelbes Sublimat neben freiem Br (Willm).

$\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$  entsteht durch Zusatz von  $\text{TlBr}$  zur wässrigen Lsg. von  $\text{TlBr}_3$  und theilweise Reduktion; beim Erkalten der heissen Lsg. lange, gelbe Nadeln, unter dem Mikroskope als quadratische Prismen erscheinend; durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich unter Bildung von  $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$ ; wird durch  $\text{SO}_2$  zu  $\text{TlBr}$  reduzirt; bei 100° ist das Gewicht konstant (Willm).

Thallobromat  $\text{TlBrO}_3$  wird durch Zusatz der Lsg. von  $\text{KBrO}_3$  zu  $\text{TlNO}_3$  erhalten. Weisser, in warmem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich wösl. Niederschlag; aus heisser Lsg. kryst. feine Nadeln; im trockenen Rohre erh. unter schwacher Verpuffung zersetzlich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes; bei 100° wird es röthlich, dann schwarz, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Oettinger, On the combin. of Thallium. Berlin 1864. 20).

## Thallium und Jod.

### Thalliumjodür.

$\text{TlJ}$ ; MG. 330,24; 100 Thle. enthalten 61,68 Tl, 38,32 J.

$\text{TlJ}$  wird durch Erhitzen von Tl mit J, durch Fällen von  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salzen mit KJ erhalten (Crookes). Aus verd. Lsgn. gefällt citronengelb, aus heissen konz. Lsgn. orangegelb, jedoch bald sich lichter färbend; aus heisser Lsg. in Kaliumacetat gefällt bleibend orangegelbe, mikroskopische, reguläre Kryst. (Werther); bisweilen grüngelb, nach einiger Zeit citronengelb werdend (Willm); heiss gefälltes  $\text{TlJ}$  wird in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt grün ohne Aenderung der Zusammensetzung, durch Jodwasser, KJ wieder gelb; durch Erhitzen wird die trockene, grüne Verbindung zuerst gelb, bei stärkerem Erhitzen orangeroth, beim Schmelzen und Sublimiren ent-

stehen durchsichtige, rothe Kryst., die nach längerer Zeit gelb werden (Knösel, B. 1874. 576, 893); aus Lsg. in heissem KOH glänzende, rothe Krystallblättchen, die nach einiger Zeit gelb werden (Willm). 1 Thl. TIJ braucht zur Lsg. 4450 Thle.  $H_2O$  von  $15^\circ$ , 842 Thle. von  $100^\circ$  (Crookes), 20000 Thle. von  $13,5^\circ$ , 14654 Thle. von  $19,4^\circ$ , 11954 Thle. von  $20^\circ$ , 10842 bis 9110 Thle. von  $23,4^\circ$ , 5407 Thle. von  $45^\circ$  (Werther), 11676 Thle. von 16 bis  $17^\circ$ , 804 Thle. von  $100^\circ$  (Hebberling), 16000 Thle. von  $16^\circ$  (Lamy). In KJ-Lsg. viel schwerer lösl. als in  $H_2O$ , ebenso in Essigsäure (Carstanjen); 1 Thl. TIJ löst sich in 56336 Thln. Alk. von 85% bei  $13,4^\circ$  (Werther), in 18934 Thln. von 98% bei  $19^\circ$  (Hebberling).

SG. des gefällten TIJ 7,072 bei  $15,5^\circ$  (Clarke nach Versuchen von Twitchell, Am. 5. 240), des geschmolzenen 7,056 (Lamy). Bei  $190^\circ$  schön scharlachroth (Hebberling), schmilzt bei höherer T. zur schwarzrothen Flüss. (Crookes, Werther), die zur rothen, gelb werdenden, krystallin. Masse erstarrt (Hebberling, Knösel l. c.); in noch höherer T. unter theilweiser Zersetzung sublimirbar (Crookes); Sied. 806 bis  $814^\circ$  (Carnelley und Williams; Soc. 33. 281). Die Bildungswärme für  $(TI, J) = 30180$  cal., für  $(TI OHAq, HJAq)$  bei vollständiger Fällung  $= 31610$  cal., für  $(TI^2O, 2HJ) = 2TIJ + H_2O = 98560$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Durch verd. HCl,  $H_2SO_4$ , Alkalien wird TIJ nicht zersetzt; durch verd.  $HNO_3$  beim Sied., durch konz. in der Kälte unter Abscheidung von J (Hebberling); Königswasser, auch Cl lösen es, ohne dass J frei wird (Willm); mit Zn und KOH, mit  $AgNO_3$  und  $NH_3$  gekocht, wird es vollständig zersetzt; mit KCN geschmolzen liefert es reines TI (Werther).

### Thalliumjodid.

$TIJ_3$ ; MG. 583,32; 100 Thle. enthalten 34,92 TI, 65,08 J.

Aus TI mit J und Ae. entsteht eine braune Lsg. von  $TIJ_3$ , die allmählich rhombische Kryst. abscheidet (Nicklès, J. Ph. [4] 1. 25); aus  $TI_2O_3$ -Salz entsteht mit KJ ein Gemenge von TIJ und J (Werther), vielleicht ein unbeständiges  $TIJ_3$  (Willm). Sehr lösl. in Ae.; enthält freies J, bläut Stärkepapier; wird an der Luft und im Lichte unter Verlust von J gelb unter Beibehaltung der Krystallform; in Rothglut sublimirt eine orangegelbe Verbindung, wohl TIJ (Nicklès). Die Bildungswärme von  $(TI, J^s, Aq)$  wäre 10820 cal. (fictive Reaktion; Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

$TIJ_3.KJ$  entsteht durch Kochen von TIJ mit alkoholischer Lsg. von KJ und  $J_2$  bis zur vollständigen Auflösung; die ganz konz. Lsg. setzt grosse, schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe, kubische Kryst. ab; zum tiefrothen Pulver zerreiblich, aus Alk. umkrystallisirbar; wird durch  $H_2O$  unter Freiwerden von J zersetzt; bei Abschluss der Luft haltbar; zerfällt bei 50 bis  $60^\circ$  in TIJ, J und KJ; wird bei  $100^\circ$  vollständig zersetzt; im Vakuum von konstantem Gewichte (Willm, auch Johnson, Soc. 33. 183).

$2TIJ_3.3KJ.3H_2O$  entsteht aus TIJ,  $H_2O$ , J und KJ; schöne, stark



glänzende, schwarze, reguläre Octaëder mit Würfelflächen, mit rother Farbe durchscheinend, zum rothen Pulver zerreiblich; wird von  $H_2O$  theilweise unter Abscheidung von  $TlJ$  und  $J$  zersetzt (Rammelsberg, B. 1870. 276).

$TlJ, NH_4J$ . Darstellung nicht angegeben; rothe Tafeln, durch  $H_2O$  zersetzlich; verliert bei  $100^\circ$  2 At.  $J$  und wird gelb (Nickles l. c.).

$TlJ, 5TlJ$  entsteht durch Erwärmen von  $TlJ$  mit konz.  $HJ$  und  $J$  und Abdampfen bei  $70^\circ$  zur Trockne; durch Digestion von  $TlJ$  mit überschüssiger Lsg. von  $J$  in Ae.; durch Lösen von  $TlJ$  in einer Lsg. von  $J$  in absolutem Alk., Verdunsten über  $H_2SO_4$  und Auswaschen des Rückstandes mit absolutem Alk.; durch Fällen eines lösl.  $Tl_2O_3$ -Salzes mit  $TlJ, KJ$ ; durch längeres Stehen der Lsg. bilden sich grössere Kryst., aus verdünnteren Lsgn. entsteht ein deutlich krystallin., glänzender Niederschlag, der aus mikroskopischen, völlig undurchsichtigen, rhombischen Tafeln besteht. Durch Kochen mit Alk. tritt Zersetzung in  $TlJ$  ein;  $KJ$  verhält sich ähnlich;  $SO_2$  scheidet ebenfalls  $TlJ$  ab; durch  $Zn$  und  $NH_3$  wird alles  $Tl$  gefällt, das  $J$  vollständig gelöst (Jörgensen, J. pr. [2] 6. 82; vergl. auch Knösel, B. 1874. 576, 893).

$2TlJ, CuJ, 4NH_3$ . Durch mässiges Uebersättigen einer Lsg. von  $TlJ$  in mit  $J$  versetzter  $HJ$  mit  $NH_3$  und Zusatz derselben zu einer schwach erw., ziemlich verd. Lsg. von  $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$  fallen schöne glänzende, braunrothe, oft 1 cm lange Nadeln aus, die schnell mit  $H_2O$  zu waschen und über  $CaCl_2$  zu trocknen sind; bei längerem Waschen mit  $H_2O$ , auch durch  $NH_3$ , in dem die Verbindung zum Theil lösl. ist, zersetzlich; in Alk. mit grüngelber Farbe lösl.; bei  $120^\circ$  tritt Zersetzung ein, der Rückstand besteht aus  $TlJ$  und  $Cu_2J$ ; beim Erwärmen mit  $Zn$  und  $H_2O$  geht alles  $J$  in Lsg.,  $Tl$  und  $Cu$  werden als Metalle gefällt (Jörgensen l. c.).

**Thallojodat**  $TlJO_3$  entsteht durch Vermischen von Lsgn. von  $TlNO_3$  und  $KJO_3$  als weisser, auch in warmem  $H_2O$  wlösl. Niederschlag, kryst. beim Erkalten der wässrigen Lsg. in feinen Nadeln (Oettinger, On the combin. of Thallium. Berlin 1864. 20); aus  $TlOH$  mit Lsg. von  $HJO_3$  oder eines lösl. Jodates; kaum lösl. in  $H_2O$ , schwerlösl. in  $HNO_3$  (Rammelsberg, B. 1870. 276); bis  $150^\circ$  unverändert, schmilzt in höherer T. zur braunen Flüss., entwickelt  $J$  und  $O$ , wobei  $TlJ$  sublimirt und  $Tl_2O$  zurückbleibt (Rammelsberg); wird beim Erhitzen unter Entwicklung von  $J$  zersetzt, lässt geschmolzenes  $TlJ$  und einen schwarzen Körper, wahrscheinlich  $Tl_2O_3$  zurück (Oettinger); aus der wässrigen Lsg. fällt  $NaHSO_3$   $TlJ$  (Rammelsberg); in  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  wenig  $NH_3$ , in heisser  $HNO_3$  lösl., in Alk. unlösl. (Oettinger).

**Thallijodat**  $2Tl(JO_3)_3, 3H_2O$  wird durch Erwärmen von frisch gefälltem  $Tl_2O_3, H_2O$  mit wässriger Lsg. von  $HJO_3$  als bräunlich-graues, schweres, krystallin., durch  $H_2O$  unveränderliches, in  $HNO_3$  schwerlösl. Salz erhalten; beim Erhitzen verliert es  $H_2O$ , verhält sich sonst wie  $TlJO_3$ ; durch Alkalien leicht zersetzlich (Rammelsberg l. c.).

**Thalloperjodat**. Aus  $TlOH$ -Lsg. und Ueberjodsäure oder durch Wechselwirkung von  $Tl_2O$ -Salzen und  $K_4J_2O_6, 3H_2O$  entsteht ein weisser, bald gelb werdender Niederschlag, der beim Trocknen in ein Gemenge von  $TlJO_3$  und  $Tl(JO_3)_3$  übergeht (Rammelsberg l. c.).

**Thalliperjodat**  $3\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  oder  $10\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{J}_2\text{O}_7 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Eintragen von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in eine Lsg. von Ueberjodsäure; schweres, hellbraunes Pulver (Rammelsberg l. c.).

## Thallium und Fluor.

**Thalliumfluorür**  $\text{TlF}$  entsteht durch Absättigen von wässriger  $\text{HF}$  mit  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  und Sublimiren des wasserhaltigen Salzes in einem Strome von  $\text{HF}$  als glänzend weisses, am Lichte sich schwärzendes, krystallin. Sublimat (Kuhlmann, C. r. 58. 1037); durch Lösen von  $\text{TlOH}$  in wässriger  $\text{HF}$ , Abdampfen zur Trockne und Verdunsten der wässrigen Lsg. als stark glasglänzende, farblose Octaëder (Buchner, A. W. 52. 2. Abth. 644). 1 Thl. löst sich in 1,25 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , viel weniger in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk.; die Lsg. reagirt alkalisch; schmilzt beim Erhitzen, erstarrt farblos, krystallin.; in höherer T. flüchtig, färbt sich im Lichte violett; an der Luft unveränderlich (Buchner l. c.).

$2\text{TlF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?). Das Metall wird von  $\text{HF}$  nur schwer angegriffen; durch Lösen von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in wässriger  $\text{HF}$  entsteht wasserhaltiges, am Lichte unveränderliches, in klinorhombischen Prismen (Descloizeaux) kryst. Salz, das nach dem Umkrystallisiren noch sauer reagirt, an der Luft unter Abgabe von  $\text{HF}$  sich zersetzt (Kuhlmann l. c.); beim Abkühlen einer Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in  $\text{HF}$  scheiden sich schöne, weisse, hexagonale, zerfliessliche Tafeln ab, die Glas angreifen; beim Erhitzen schmelzbar und flüchtig; bei  $100^\circ$  geben sie 5,3%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HF}$  ab, berechnet für  $2\text{TlF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  3,88%  $\text{H}_2\text{O}$  (Willm).

**$\text{TlF} \cdot \text{HF}$** . Das saure Salz wird durch Verdunsten einer mit überschüssiger wässriger  $\text{HF}$  versetzten Lsg. von  $\text{TlF}$  in Form von luftbeständigen, glänzenden, regulären Kryst. erhalten; unveränderlich bei  $100^\circ$ , gibt in höherer T.  $\text{TlF}$  und  $\text{HF}$ ; lösl. in gleichen Theilen  $\text{H}_2\text{O}$  zur sauer reagirenden Flüss. (Buchner l. c.).

**$\text{TlF}_3$  (?)**. Durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in konz.  $\text{HF}$ , auch aus  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$  mit  $\text{HF}$ , entsteht eine in  $\text{H}_2\text{O}$ , kalter  $\text{HCl}$  unlösl. dunkelolivengrüne Substanz; in höherer T. braun werdend, schmelzbar, beim Erkalten weiss erstarrend; in hoher T. flüchtig, viel leicht als  $\text{TlF}$  (Willm).

## Thallium und Schwefel.

### Thalliumsulfür.

$\text{Ti}_2\text{S}$ ; MG. 439,38; 100 Thle. enthalten 92,72  $\text{Ti}$ , 7,28  $\text{S}$ .

**Bildung.** Durch Fällen einer alkalischen oder essigsäuren Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Crookes; Lamy) als amorpher Niederschlag; aus einer mit einer Spur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  in der Kälte mit  $\text{H}_2\text{S}$  krystallin. (Hebberling); durch Schmelzen



von amorphem  $Tl_2S$  oder von  $Tl_2$  mit S, wozu Gebläsefeuer erforderlich ist, als krystallin. Masse (Carstanjen, J. pr. 102. 65, 129); bei längerem Kochen einer alkalischen  $Tl_2O$ -Salzlsg. mit  $Na_2S_2O_3$  (Carstanjen); durch Reduktion von  $Tl_2SO_4$  mit KCN (Crookes).

**Eigenschaften.** Tiefbrauner (Crookes), schwarzer (Lamy) Niederschlag, beim Kochen sich leicht zusammenballend; durch Schmelzen schwarze, glänzende, spröde, krystallin. Masse, jedoch keine deutlichen Kryst. (Carstanjen); das aus  $Tl_2SO_4$  mit  $H_2S$  dargestellte bildet kleine, stark glänzende, schwarzblaue Blättchen, mikroskopische Tetraëder und Zwillinge, ist schwerer oxydirbar als amorphes (Hebberling); unlösl. in  $H_2O$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $NH_3$ , ätzenden und kohlen sauren Alkalien, KCN, wösl. in wässriger Oxalsäure (Crookes), Essigsäure (Crookes; Hebberling), lösl. in  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  (Crookes; Willm), schwerer lösl. in  $HCl$  (Crookes); an der Luft oxydirbar zu  $Tl_2SO_4$  (Lamy). Durch Erwärmen verglimmt feuchtes  $Tl_2S$  mitunter bei T. des Wasserbades (Hebberling); bei Luftabschluss erh. schmilzt es in hoher T. (Carstanjen); beim Glühen im H-Strome wird es zersetzt (Carstanjen). SG. des geschmolzenen ca. 8 (Lamy). Die Bildungswärme für  $(Tl^2, S) = 21660$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354); bei Bildung aus Nitrat nach  $(2TlNO_3^2Aq, H^2SAq) = 14190$  cal., aus Oxydul nach  $(T^2O, H^2SAq) = 38460$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1). Vereinigt sich mit  $Tl_2S_3$  zu mehreren Verbindungen (Carstanjen; R. Schneider).

### Thalliumsulfid.

$Tl_2S_3$ ; MG. 503,34; 100 Thle. enthalten 80,94 Tl, 19,06 S.

Entsteht nur durch Zusammenschmelzen von  $Tl_2$  mit mehr als 3 At. S und Verdampfen des Ueberschusses bei Luftabschluss (Carstanjen); ob der durch Fällung einer ammoniakalischen Lsg. von  $Tl_2O_3$  mit  $H_2S$  oder  $(NH_4)_2S$  entstehende braune Niederschlag (Strecker, A. 135. 207), der beim Kochen unter  $H_2O$  zur metallglänzenden Kugel schmilzt,  $Tl_2S_3$  ist, ist fraglich. Schwarze, amorphe, leicht schmelzbare Masse; bei Sommer-T. weich, zu Fäden ziehbar, unter  $12^\circ$  spröde, von glasigem Bruche; verd.  $H_2SO_4$  löst nur in der Wärme ohne Abscheidung von S; gibt an  $CS_2$  keinen S ab; zersetzt sich beim Glühen im H-Strome (Carstanjen).

**Verbindungen mit Metallsulfiden.**  $Tl_2S_3.K_2S$  entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl.  $Tl_2SO_4$  oder  $TlCl$  mit 6 Thln. trockenem  $K_2CO_3$  und 6 Thln. S über dem Gebläse und Behandeln der erkalteten Schmelze mit  $H_2O$ . Dunkelcochenillerothes Krystallpulver, aus scharf ausgebildeten, gelbrothen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln bestehend, von lebhaftem Glanze; SG. 4,263; bei gewöhnlicher T. luftbeständig; schmilzt beim Erhitzen zur schwarzbraunen Flüss., die bei schwacher Rothglut nur eine Spur S abgibt, beim Erkalten undeutlich krystallin. erstarrt; beim Erhitzen im H-Strome entweicht die Hälfte S unter Bildung von  $Tl_2S$  und  $K_2S$  (Schneider l. c.); an der Luft erh. färbt es sich dunkel schwarzbraun; sintert, ohne zu schmelzen, stark zu-

sammen; oxydirt sich dabei theilweise zu Sulfat;  $\text{H}_2\text{O}$ , auch heisse  $\text{NH}_3$ -Flüss. und  $\text{KOH}$ -Lsg. sind ohne Wirkung;  $\text{HCl}$ , auch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzen es beim Erwärmen unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Abscheidung von  $\text{Ti}_2\text{S}$ -haltigem  $\text{TiCl}$ ; heisse  $\text{HNO}_3$  scheidet  $\text{S}$  ab;  $\text{AgNO}_3$  färbt die Verbindung stahlblau, wobei  $\text{Ag}$  an Stelle des  $\text{K}$ , theilweise auch des  $\text{Ti}$  tritt, ohne jedoch die Form der Kryst. zu verändern.

$2\text{Ti}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{S}$  entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  mit 6 Thln. trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 6 Thln.  $\text{S}$  über dem Gebläse; nach dem Erkalten gibt die homogene, braune Masse beim Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein gelbes Pulver, das sich zuerst in ein Haufwerk voluminöser Flocken, frei von  $\text{Na}_2\text{S}$ , sodann in ein dunkelbraunes, amorphes, glanzloses, an der Luft beständiges Pulver verwandelt; bei Luftabschluss schmilzt es ohne Abgabe von  $\text{S}$  und erstarrt krystallin.; bei stärkerem Erhitzen, besonders im  $\text{H}$ -Strome erfolgt Abgabe von  $\text{S}$  und Bildung von  $\text{Ti}_2\text{S}$ ; durch Säuren wird es zersetzt unter Abscheidung von  $\text{S}$  und Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  (R. Schneider, J. pr. [2] 9. 209; 10. 55).

$\text{Ti}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{S}$  wird durch Zusammenschmelzen von 2 At.  $\text{Ti}$  mit mehr als 1 und weniger als 3 At.  $\text{S}$  als leicht schmelzbare, schön kryst. Verbindung von wechselndem Gehalte an  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{S}$  erhalten; im  $\text{H}$ -Strome bei höherer T. zersetzlich (Carstanjen).

$3\text{Ti}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ti}_2\text{S}$ , durch Füllen von  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TiCl}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entstehender braunschwarzer bis schwarzer Niederschlag, viel leichter schmelzbar als  $\text{Ti}_2\text{S}$ ; kryst. beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung in grossen, grauschwarzen Säulen; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt es in der Kälte fast nicht, in der Wärme nur langsam (Carstanjen).

### Thallothiosulfat.

$\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt aus nicht zu verd. Lsgn. von  $\text{Ti}_2\text{O}$ -Salzen mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als weisser, krystallin. Niederschlag, lösl. in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Abkühlen daraus kryst. (Crookes; Hebbeling).

$2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu ziemlich konz. Lsg. von  $\text{TiNO}_3$ , bis der erst entstehende Niederschlag sich wieder löst; kryst. in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln (Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1875).

$2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Erkalten einer Lsg. von  $\text{TiCl}$  in kochender Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in langen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen werden; aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkrystallisirbar; bei  $120^\circ$  wasserfrei, beim Glühen bei Luftabschluss entstehen  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und geschmolzenes, lebhaft glänzendes, schwer oxydirbares  $\text{Ti}_2\text{S}$  (Werther).

### Thallosulfid.

$\text{Ti}_2\text{SO}_3$  bildet sich beim Vermischen einer heissen Lsg. von 20 g  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  in 80 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und einer 40%igen Lsg. von 13 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als feinkörniger, krystallin. Niederschlag, der aus kurzen, derben Säulen besteht, durch Abgiessen der überstehenden Flüss., Dekantiren mit 50%igem Alk. und Waschen mit absolutem Alk. auf dem Saugfilter



gereinigt wird. Weiss, mit einem Stiche ins Gelbliche, lösl. in 30 Thln.  $H_2O$  von  $15,5^\circ$ , reichlich lösl. in heissem  $H_2O$ ; kryst. aus wässriger Lsg. in federförmig vereinigten Nadeln; SG. 6,4273 bei  $19,8^\circ$ ; in 50 %igem Alk. wösl. Durch Erhitzen im H-Strome wird es dunkelgelb, dann plötzlich schwarz unter Bildung von  $Tl_2SO_4$ ,  $Tl_2S$  und metallischem Tl (Seubert und Elsen, Z. anorg. Ch. 2. 434).

### Thallosulfat.

$Tl_2SO_4$ ; MG. 503,22; 100 Thle. enthalten 84,13  $Tl_2O$ , 15,87  $SO_3$ .

**Bildung.** Beim Abdampfen der Lsgn. von  $TlCl$  oder  $TlNO_3$  mit  $H_2SO_4$  (Crookes); durch Lösen von Tl in heisser  $H_2SO_4$  (Lamy). Nach Krause (D. 217. 323) sollen beim Kochen von  $TlCl$  mit verd. Lsg. von  $Na_2SO_4$ ,  $Tl_2SO_4$  und  $NaCl$  entstehen; nach Nietzki (D. 219. 262) ist das nicht der Fall, sondern es löst sich  $TlCl$  in  $Na_2SO_4$ -Lsg. nur reichlicher als in reinem  $H_2O$ , beim Abkühlen kryst. alles  $TlCl$  bis auf 0,4 % wieder aus.

**Eigenschaften.** Schöne, farblose Prismen (Lamy), mit  $K_2SO_4$  und  $(NH_4)_2SO_4$  wahrscheinlich isomorph (Pasteur, A. ch. [3] 67. 408; Descloizeaux); über Messungen der rhombischen Kryst. vergl. v. Lang (A. 128. 76), Werther (l. c.), Descloizeaux (A. ch. [4] 17. 313). SG. für kryst. 6,603, für geschmolzenes und erstarrtes 6,77 (Lamy). 1 Thl. löst sich in 21,1 Thln.  $H_2O$  von  $15^\circ$  (Crookes), in 20,8 Thln. von  $18^\circ$ , in 8,7 Thln. von  $62^\circ$  (Lamy), in 5,4 Thln. von  $100^\circ$  (Crookes), in 5,22 Thln. von  $101,2^\circ$  (Lamy); die Lsg. reagirt neutral. Die Bildungswärme für  $(Tl^2, S, O^4) = 220980$  cal., für  $(Tl^2, O^2, SO^2) = 149900$  cal., für  $(Tl^2O, SO^3) = 75500$  cal., für  $(2TlOH Aq, H^2SO^4 Aq) = 31130$  cal.; die Lösungswärme  $= -8280$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354). Dekrepiert beim Erhitzen (Lamy), nicht (Carstanjen); bei Rothglut schmelzbar ohne Zersetzung, zum durchsichtigen Glase erstarrend (Lamy); im verschlossenen Gefässe längere Zeit heller Rothglut ausgesetzt, verliert es nicht an Gewicht (Crookes), im offenen Gefässe oder über dem Gebläse erh. entwickelt es  $SO_2$  und gibt  $Tl_2O_3$  (Carstanjen); kleine Mengen sind im offenen Pt-Tiegel über dem Gebläse binnen 20 Minuten ganz flüchtig (Boussingault, C. r. 64. 1159); im H-Strome geglüht schmilzt es, schwärzt sich, entwickelt S und hinterlässt ein Gemenge von Tl,  $Tl_2S$  und unverändertem  $Tl_2SO_4$  (Carstanjen); mit KCN geschmolzen liefert es metallisches Tl (Crookes).

**Thallohydrosulfat, Saures Sulfat**  $TlHSO_4 \cdot 3H_2O$ . Beim Eindampfen von  $TlCl$  oder  $Tl_2SO_4$  mit  $H_2SO_4$  entsteht ein saures Salz (Crookes); auch beim Erhitzen von  $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$  auf  $400^\circ$ , indem aus der geschmolzenen Masse O und  $SO_3$  entweichen (Lamy); setzt sich aus stark sauren Lsgn., nach Monaten (Oettinger, On the combin. of Thallium; Berlin 1864. 26), auch schon nach wenigen Tagen ab, nachdem zuerst  $Tl_2SO_4$  auskryst. ist (Carstanjen); aus einer Lsg. von Tl in übersättigter konz.  $H_2SO_4$  wird es durch wenig  $H_2O$  als weisses, scheinbar amorphes Pulver gefällt (Carstanjen). Schmilzt zuerst ruhig, entwickelt sodann  $H_2SO_4$  und hinterlässt  $Tl_2SO_4$  (Carstanjen).

**Verbindungen mit Sulfaten.**  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Verdunsten der gemischten Lsgn. (Willm); farblose, monokline, luftbeständige Kryst. (Werther); schmilzt weit unter Rothglut, zersetzt sich erst in lebhafter Glühhitze; in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; zersetzt sich beim Umkrystallisiren fast ganz (Werther), nur theilweise (Willm).

$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus äquimolekularen Mischungen (Willm), nur bei Anwendung von viel überschüssigem  $\text{ZnSO}_4$  (Werther), bildet sich mitunter bei der Fällung von Ti aus  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  mit Zn (Willm). Farblose, lebhaft glasglänzende, luftbeständige, monokline Kryst.; Messungen derselben bei Werther (J. pr. 92. 633) und Descloizeaux (A. ch. [4] 17. 315). Bei  $120^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei, bis  $300^\circ$  nicht zersetzlich, schmilzt unter Rothglut; zersetzt sich in noch höherer T. (Werther).

$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kleine, blassgrüne, monokline Kryst.; beim Umkrystallisiren sehr zersetzlich; verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  zum Theil, bei  $185^\circ$  ist es wasserfrei (Willm, A. ch. [4] 5. 55).

$3\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  bildet sich durch Vermischen der ges. Lsgn. beider Salze als feinkörnig krystallin. Niederschlag (Zschiesche, J. pr. 107. 98).

$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fällt aus mässig verd. Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und überschüssigem  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  beim Erwärmen; körnige Krystallkrusten (Zschiesche l. c.; Delafontaine, Wurtz Dictionn. Paris 1869. 1. 797).

$3\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$  und

$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entstehen wie die entsprechenden Ce-Verbindungen (Zschiesche l. c.).

**Thalliumalaun**,  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  findet sich in Spuren im Kaliumalaun von der Insel Vulcano (Cossa, G. 1878. 235); kryst. leicht aus der gemischten Lsg. von Thalliosulfat und Aluminiumsulfat; bildet sich auch aus metallischem Al in Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  (Cossa, Nuovo Cimento [2] 3. 75). Glänzende, farblose, reguläre Kryst., Octaeder und Würfel (Pasteur l. c.; Lamy; Willm). SG. bei  $22^\circ$  2,320, nach einmaligem Pressen unter 20 000 Atm. bei  $16,5^\circ$  2,314, nach zweimaligem bei  $18,0^\circ$  2,314 (Spring, Bl. de l'acad. Belg. [3] 6. 507); 2,329 (Soret und Duparc, Arch. des sc. phys. et natur. Genève 21. 90). Der Ausdehnungskoeffizient, in Xylol untersucht, ist zwischen 0 und  $50^\circ$  0,00002887, somit kleiner als der des Kaliumalauns, der 0,00004571 ist; in Luft ist das Verhältniss gerade umgekehrt; und scheint dies auf eine Dissociation des Alauns in Luft hinzudeuten (Spring, Sur un nouveau dilatomètre différentiel. Brüssel 1883; J. 1883. 52); wird der Alaun vorher auf 60 bis  $70^\circ$  erw., so ist die Ausdehnung in Luft zwischen 0 und  $50^\circ$  ziemlich gleichmässig, ohne zu erw., ist sie zwischen 0 und  $20^\circ$  regelmässig, wird aber über  $40^\circ$  auf einmal sehr stark (Spring, B. 1884. 404).

$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] + 96\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Umkrystallisiren eines zufällig erhaltenen, FeO und  $\text{Ti}_2\text{O}$  enthaltenden Alauns erhalten (Lamy).

$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , blassgrüne, glänzende, monokline Kryst.; Messungen derselben bei Werther (J. pr. 92. 134); verliert bei  $120^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ ; oxydirt sich schon weit unter Rothglut unter Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ohne dass  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  (Werther) sich verflüchtigt;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt



dabei (Willm); sintert, ohne zu schmelzen, verwittert nicht, bildet sich schwierig, beim Lösen ziemlich zersetzlich (Willm; Werther).

**Eisenthalliumalaun**  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  wurde von Nicklès (J. Ph. [3] 45. 24) zufällig erhalten; scheidet sich aus einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  nach dem Oxydiren mit  $\text{HNO}_3$  nach einigen Tagen ab (Willm; Crookes und Church, Ch. N. 9. 205). Hell amethystrothe Octaëder (Nicklès) mit anderen Kombinationen (Willm); spaltbar nach 0 (Miller, Ch. N. 9. 205); lösl., schmilzt unter  $100^\circ$  im Krystallwasser, erstarrt zum spröden, in  $\text{H}_2\text{O}$  nur langsam und nicht klar sich lösenden Glase (Nicklès); verwittert sehr leicht, wird dabei ockergelb, verliert das ganze  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $155^\circ$  (Willm).

**$\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** , grüne, undurchsichtige, monokline Kryst.; luftbeständig, verliert bei  $100^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$  nicht alles (Willm); alles bei  $120^\circ$  (Werther); wird bei  $300^\circ$  noch nicht zersetzt, schmilzt unter Rothglut, zersetzt sich erst in noch höherer T. Das geschmolzene Salz ist orangeroth, erstarrt gelblich, lässt sich aus wenig  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. (Werther).

**Chromthalliumalaun**  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Reduktion von  $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{SO}_2$  und Verdunsten der Lsg. (Willm), aus  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$  durch Verdunsten der konz., mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lsg., auch durch Reduktion von  $\text{Tl}_2\text{Cr}_4$  mit Alk. bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Carstanjen). Fast schwarze, im durchfallenden Lichte rothe reguläre Octaëder, dem Kaliumchromalaun sehr ähnlich (Carstanjen; Willm).

### Thallisulfat.

**$\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich beim Abdampfen einer Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Krystallkörner (Crookes); als dünne farblose Blättchen, die durch Abpressen von der Mutterlauge zu befreien sind (Strecker, A. 135. 207); wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  schon in der Kälte unter Abscheidung von  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zersetzt; schmilzt in höherer T. (Crookes). Bei  $220^\circ$  geht alles  $\text{H}_2\text{O}$ , auch mechanisch anhängende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weg, in höherer T. entweichen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  und O,  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  bleibt zurück (Strecker; Crookes).

**$\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$**  entsteht beim Kochen von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{BaO}_2$  oder  $\text{PbO}_2$  und Eindampfen als krystallin. Salz (?) (Willm).

**$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** . Beim Lösen von  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in warmer, mässig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Abkühlen kryst. feine Nadeln des basischen Salzes, dann Kryst. des  $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{Tl}_2\text{O}_3$ -Sulfates aus (Willm).

**$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich neben  $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{Tl}_2\text{O}_3$ -Sulfat als amorpher Körper (Willm).

**Verbindungen mit Sulfaten.**  **$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3$** . Die Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt auf Zusatz einer Lsg. von  $\text{KHSO}_4$  eine zusammenhängende Kruste harter, farbloser Kryst.; in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme sehr schwer lösl., wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  oberflächlich unter Braunfärbung zersetzt (Strecker l. c.).

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  wird wie voriges mit Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dargestellt; farblose Krystallnadeln, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, abgepresst und getrocknet werden (Strecker l. c.).

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4$ . Durch Theilung einer Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  in zwei gleiche Theile, Oxydiren des einen mit  $\text{Cl}$ , Fälln von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  daraus, Lösen dieses in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Vereinigen mit dem andern Theile der  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ -Lsg. entstehen reguläre Kryst., Würfel und Octaëder, die als wasserfreier Alaun zu betrachten sind (Lepsius, aus Vers. deutsch. Naturf. und Aerzte 63. 2. 103; Ch. C. 1891. 1. 694).

$3\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Ti}_2\text{O} \cdot 12\text{SO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  entsteht neben dem basischen Sulfate  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; durchsichtige, prismatische, verwitternde Kryst. (Willm).

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$  mit dem analogen  $\text{Ti}_2\text{O}$ -Salz isomorph (Lepsius).

**Thaliodithionat**  $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_6$  kryst. bei raschem Verdampfen der Lsg. in zusammengewachsenen tafelförmigen Kryst., bei langsamem Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in glasglänzenden Individuen (Werther); monosymmetrisch wie K-Salz, mit dem es zusammen kryst.; wenn wenig K-Salz vorhanden, sind die Kryst. monosymmetrisch, bei mehr K-Salz rhombisch, bei Ueberschuss desselben hexagonal; auch mit wenig  $\text{SrS}_2\text{O}_6$  kryst. es rhombisch, ebenso mit K- und Sr-Salz zugleich (Fock, Z. Kryst. 6. 161); kryst. triklin. SG. 5,573 (Wyruboff, P. A. [2] Beibl. 8. 802); bei schwachem Glühen verliert es 1 Mol.  $\text{SO}_2$  (Werther).

Ein Doppelsalz mit  $\text{NiS}_2\text{O}_6$  ist fraglich (Werther).

Verbindungen mit Se und Te siehe bei diesen.

## Thallium und Stickstoff.

**Thallonitrat**  $\text{TlNO}_3$ ; MG. 531,18; 100 Thle. enthalten 79,70  $\text{Ti}_2\text{O}$ , 20,30  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Metallisches Tl löst sich am leichtesten in  $\text{HNO}_3$ ; sehr verd.  $\text{HNO}_3$  entwickelt dabei  $\text{H}$ , konzentrirtere bildet auch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und eine kleine Menge  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Salz (Carstanjen); auch durch Lösen von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in  $\text{HNO}_3$  (Lamy). Ziemlich grosse, meist milchweisse Säulen; rhombisch; Messungen siehe bei Descloizeaux (A. ch. [4] 17. 318) und Miller (Phil. Mag. [4] 31. 153). SG. 5,55 (Lamy); schmilzt bei ca.  $205^\circ$  unter Abscheidung von vorhandenem  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ; zersetzt sich nicht (Crookes); in starker Glühhitze bilden sich  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{TlNO}_2$  und eine flüchtige Tl-Verbindung (Carstanjen); 1 Thl. löst sich in 9,4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  (Crookes), in 10,3 Thln. von  $18^\circ$ , in 2,3 Thln. von  $58^\circ$ , in 0,17 Thln. von  $107^\circ$  (Lamy); reagirt neutral; in Alk. unlösl. (Lamy). Die Bildungswärme für  $(\text{Tl}, \text{N}, \text{O}^3) = 58150$  cal. für  $(\text{Ti}, \text{O}, \text{NO}^2) = 60155$  cal., für  $(\text{Ti}^2, \text{O}, 2\text{HNO}^3\text{Aq}) = 2\text{TlNO}_3\text{Aq} = 66540$  cal.; die Lösungswärme = — 9970 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

**Thallinitrat**  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , auch  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Das  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  löst sich in konz.  $\text{HNO}_3$  (SG. 1,40) reichlich (Strecker), sehr langsam (Willm); die Lsg. kann mit ziemlich viel  $\text{H}_2\text{O}$  unter Trübung verd. werden (Strecker). Farblose, mitunter sehr grosse, gut ausgebildete, durchsichtige, zerfliessliche Kryst., die sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ , auch beim Ex-



hitzen auf  $100^\circ$  (Strecker), schon unter  $100^\circ$  (Willm) zersetzen; den höheren  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt fand Willm, den niedrigeren Strecker.

## Thallium und Phosphor.

**Phosphorthallium.** Nach Lamy vereinigen sich die beiden Elemente in höherer T.; nach Carstanjen (J. pr. 102. 65, 129) erfolgt die Vereinigung nicht beim Zusammenschmelzen, auch nicht im  $\text{CO}_2$ -Strome; ferner nicht beim Eintragen von P in geschmolzenes Tl, derselbe verbrennt vielmehr und das Tl wird explosionsartig herausgeschleudert. Geschmolzenes Tl überzieht sich im P-Dampf mit einer dünnen Schicht einer blasigen, schwarzen Substanz (Flemming, Z. 1868. 292); ob diese ein Phosphid ist, bleibt fraglich. Durch Reduktion von  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$  mit Kohle oder durch H entsteht kein Phosphid (Carstanjen). Auf  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salze ist P ohne Wirkung; in einer Lsg. von  $\text{TlOH}$  bedeckt er sich mit einem schwarzen Ueberzug; beim Erhitzen unter Druck bildet sich dieselbe schwarze Substanz neben etwas  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (Flemming). Aus  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ -Lsg. fällt  $\text{PH}_3$  ein schwarzes, luftbeständiges Pulver, das nach Crookes Phosphid ist.

**Thallohypophosphate.** Neutrales Thallohypophosphat  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_8$  entsteht durch Neutralisiren einer heissen Lsg. von  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  mit  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  in seidenglänzenden, feinen Nadeln (Rammelsberg; A. B. 1891. 369). Beim Vermischen der siedenden Lsgn. von äquivalenten Mengen von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  und Abkühlen fällt es in feinen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln aus; kaum lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; schmilzt bei ca.  $250^\circ$  unter Wärmeentwicklung und Schwarzfärbung, jedoch ohne Gewichtsverlust; die schwarze Masse ist  $2\text{TlPO}_3 + 2\text{Tl}$ , enthält Metallkügelchen in Metaphosphat eingebettet; im Sonnenlichte färbt sich das weisse Salz unter Zersetzung blau (Joly, C. r. 118. 649).

**Saures Thallohypophosphat**  $2\text{Tl}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_8$  wird durch Neutralisiren einer Lsg. der Säure zur Hälfte als kleine, starkglänzende Kryst. erhalten (Rammelsberg l. c.). Durch genaue Neutralisation von  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  mit  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  bei Gegenwart von Methylorange oder durch Wechselsersetzung von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in siedender Lsg. mit  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_8$  entstehen farblose, durchsichtige Kryst.,  $\text{Tl}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ , die ohne Gasentwicklung unter  $200^\circ$  schmelzen; die Lsg. der Schmelze enthält ein Phosphit und reduziert  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (Joly, C. r. 118. 649).

**Thalloorthophosphate.** Neutrales Thalloorthophosphat  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$  fällt aus  $\text{TlNO}_3$ -Lsg. auf Zusatz von überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_3$  (Crookes); aus ges. Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  mit ges. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Lamy); aus selbst sehr verd. Lsgn. von  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salzen beim Zufügen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und einem Tropfen  $\text{NH}_3$ , besonders beim Schütteln (Carstanjen); durch Zusammenschmelzen von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaPO}_3$  (Lamy); durch Zusatz von ätzendem Alkali zu den Lsgn. von  $\text{Tl}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ ; Alkalikarbonat oder ein Gemenge derselben mit ätzendem Alkali gibt keine Fällung (Lamy). Weisser, seidenglänzender, krystallin. Niederschlag, durch Schmelzen oft Nadeln von 1 bis 2 cm Länge (Lamy);

wasserfrei; die Lsg. reagirt alkalisch (Crookes; Lamy). Schmilzt in höherer T. zur braunen Flüss., die beim Erkalten orange, dann weiss wird, krystallin. erstarrt (Crookes). SG. des geschmolzenen 6,89 bei  $10^{\circ}$  (Lamy). 1 Thl. löst sich in 201,2 Thln.  $H_2O$  von  $15^{\circ}$ , 149 Thln. von  $100^{\circ}$  (Lamy); in  $NH_4$ -Salzen lösl. (Carstanjen); in Alk. ganz unlösl. (Lamy).

**$Tl(NH_4)_2PO_4 \cdot (NH_4)_3PO_4$ .** Ammoniumdoppelsalz, kryst. aus der zur Syrupdicke eingedampften Mutterlauge des  $Tl_3PO_4$  in wasserfreien, durchsichtigen, quadratischen Prismen; bei  $110^{\circ}$  unveränderlich; sehr lösl. in  $H_2O$  (Lamy und Descloizeaux; A. ch. [4] 17. 310); ist nach Rammelsberg (B. 1870. 276) ein Gemenge der beiden isomorphen Salze  $Tl_2HPO_4$  und  $(NH_4)_2HPO_4$ .

**Dithallomonohydroorthophosphat**  $Tl_2HPO_4$  bildet sich neben dem folgenden beim Absättigen von  $H_3PO_4$  mit  $Tl_2CO_3$ . Farblose Kryst., schwerer schmelzbar und weniger in  $H_2O$  lösl. als das folgende; beim Kochen mit  $H_2O$  zum Theil in  $Tl_3PO_4$  und  $TlH_2PO_4$  zerlegt (Lamy).

**$Tl_2HPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$**  entsteht durch Sättigen von  $H_3PO_4$  mit  $Tl_2CO_3$  in Siedehitze; aus der zur Syrupdicke eingedampften Flüss. bilden sich glasglänzende, rhombische Tafeln (Lamy und Descloizeaux); die Kryst. sind mit denen von  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$  isomorph, weshalb Rammelsberg (l. c.) auch für das Tl-Salz den Gehalt von 1 Mol.  $H_2O$  für wahrscheinlicher hält. Verliert bei  $200^{\circ}$  das Krystallwasser, in dunkler Rothglut das Konstitutionswasser, unter Bildung von  $Tl_4P_2O_7$ ; sehr lösl. in  $H_2O$ ; Lsg. reagirt alkalisch; unlösl. in Alk. Aus sehr konz. Lsg. scheidet  $HNO_3$  krystallin.  $TlNO_3$  ab (Lamy).

**Thaloldihydroorthophosphat**  $TlH_2PO_4$  entsteht aus den beiden vorigen Salzen durch Zusatz von  $H_3PO_4$  bis zur sauren Reaktion; auch durch Uebersättigen von  $Tl_2CO_3$  mit  $H_3PO_4$  in Siedehitze. Schöne, perlgänzende Blätter, auch lange Nadeln oder durchsichtige monokline Kryst., isomorph mit  $(NH_4)_2HPO_4$  (Rammelsberg l. c.). SG. 4,723. Sehr lösl. in  $H_2O$ , Lsg. reagirt schwach sauer; unlösl. in Alk. Schmilzt bei ca.  $190^{\circ}$ , verliert von  $205^{\circ}$  an  $H_2O$ , hinterlässt bei  $240^{\circ}$   $Tl_2H_2P_2O_7$  als gummiartige Masse, bei Rothglut  $TlPO_3$  (Lamy); nach Rammelsberg (A. B. 1883. 21) erfolgt Bildung von  $Tl_2H_2P_2O_7$  erst bei  $275^{\circ}$ .

**Thalliorthophosphate.** **Neutrales Thalliorthophosphat**  $TlPO_3 \cdot 2H_2O$ . Syrupdicke Lsg. von  $Tl(NO_3)_3$  erstarrt auf Zusatz von  $H_3PO_4$  und nachher von  $H_2O$  zur in  $H_2O$  unlösl. weissen Gallerte, die in verd.  $HCl$  und konz.  $HNO_3$  lösl. ist. Wird durch Kochen mit  $H_2O$  gelb unter Bildung eines basischen Salzes; von  $KOH$  sogleich unter Abscheidung von braunem  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  zersetzt (Willm).  $Tl_2(SO_4)_3$  gibt mit  $Na_2HPO_4$  einen weissen, schleimigen Niederschlag; lösl. in  $NH_3$  zur gelben Flüss., die beim Kochen  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  abscheidet (Strecker).

**Basisches Thalliorthophosphat**  $2Tl_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$  fällt aus der Lsg. des vorigen in  $HCl$  mit  $NH_3$  als grüner Niederschlag; überschüssiges  $NH_3$  verwandelt ihn in  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  (Willm).

**Thalopyrophosphate.** **Neutrales Thalopyrophosphat**  $Tl_4P_2O_7$  bildet sich beim Erhitzen von  $Tl_2HPO_4$  zunächst als undurchsichtige, krystallin. Masse, die in  $H_2O$  unter theilweiser Zersetzung lösl. ist; die Lsg. gibt diamantglänzende, monokline Prismen (Lamy und Descloi-



zeaux l. c.; auch Messungen); auch aus der Mutterlauge von  $\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  auf Zusatz von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  als feine, durchsichtige Nadeln (Rammelsberg, A. B. 1883. 21); SG. 6,786. Bei  $120^\circ$  erweicht, in hoher T. schmilzt es; erstarrt glasartig, bleibt trocken; lösl. in ca. 2,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. reagirt neutral (Lamy).

**$\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus der Mutterlauge des vorigen in glasglänzenden, monoklinen Tafeln (Messungen und optisches Verhalten bei Lamy und Descloizeaux l. c.); schmilzt unter Rothglut unter Abgabe des ganzen  $\text{H}_2\text{O}$ , erstarrt zum allmählich feucht werdenden Glase. Leichter lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  als das vorige, wird davon nur unerheblich zerlegt (Lamy).

**Saures Thallopyrophosphat**  $\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  auf  $240^\circ$  (Lamy), durch andauerndes Erhitzen auf  $275^\circ$  (Rammelsberg l. c.). Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  erstarrt beim freiwilligen Verdunsten zur krystallin. Masse, die 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält (Rammelsberg); gibt kurze Prismen (Lamy); sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; schmilzt bei ca.  $270^\circ$ ; verliert das Konstitutionswasser in Rothglut (Lamy).

**Thallometaphosphat**  $\text{TiPO}_3$  entsteht beim Glühen von  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  als opalisirende, sehr wösl. glasartige Masse, deren Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  erst auf Zusatz von etwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Eiweiss koagulirt, ferner beim Glühen des  $\text{Ti}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  als sehr lösl. Glas, dessen Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  stark sauer reagirt, Eiweiss leicht koagulirt, auch zur Syrupdicke abgedampft nicht kryst. Lamy nimmt in diesen zwei Salzen verschiedene Modifikationen an; die zweite entsteht aus der ersten beim Schmelzen mit etwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Thalloorthothiophosphat**  $\text{Ti}_3\text{PS}_4$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{TiCl}_3$  oder  $\text{Ti}_2\text{S}$  mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in absolut trockenem Zustande, bis über dem dreifachen Brenner kein  $\text{P}_2\text{S}_5$  resp.  $\text{PSCl}_3$  mehr entweicht. Blätterige, gelbe Kryst., leicht schmelzbar (Glatzel, Z. anorg. Ch. 4. 186).

## Thallium und Arsen.

**Arsenthallium**  $\text{TlAs}$ . Gleiche Atome von Tl und As verbinden sich beim Zusammenschmelzen leicht; die flüss. Masse entwickelt As-Dampf; schwarzgraue, krystallinische Masse; sehr weich, lässt sich schneiden; die silberweissen Schnittflächen laufen an der Luft gelb, dann blau an; mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt sich reichlich  $\text{AsH}_3$ , daneben scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver (vielleicht fester Arsenwasserstoff) ab (Carstanjen).

**Thalloarsenate.** **Neutrales Thalloorthoarseniat**  $\text{Ti}_3\text{AsO}_4$  entsteht aus der Lsg. von  $\text{TiH}_2\text{AsO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  als weisses, glänzendes Magma von leichten, seidenartigen, verfilzten Nadeln; bei  $100^\circ$  entweicht kein  $\text{H}_2\text{O}$  (Willm).

**Saures Thalloorthoarseniat**  $\text{Ti}_2\text{HAsO}_4$  bildet sich durch Sättigen der kochenden wässerigen Lsg. der  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  (Lamy); durch Lösen von Tl in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Abfiltriren der ausgeschiedenen  $\text{As}_4\text{O}_6$  und

Umkrystallisiren (Oettinger, On the combin. of Thallium. Berlin 1864. 24). Durchsichtige, lange, dünne Nadeln; sehr lösl. in  $H_2O$ ; schmilzt leicht (Lamy), unter  $120^\circ$  (Oettinger); verliert in höherer T.  $H_2O$ , erstarrt zum durchsichtigen Glase. Beim starken Erhitzen entweicht  $As_4O_6$  und  $Tl_2O_3$  bleibt zurück (Oettinger).

$TlH_3AsO_4$  entsteht beim Kochen von  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  mit  $As_4O_6$ . Die nicht zu verd. Lsg. gibt beim Erkalten feine, harte, glänzende Nadeln, ziemlich lösl. in  $H_2O$ , bei  $150^\circ$  unverändert (Willm).

**Thallarseniat**  $TlAsO_4 \cdot 2H_2O$ , neutrales Salz. Aus der Lsg. von  $Tl(NO_3)_3$  fällt auf Zusatz von  $H_3AsO_4$  ein dicker, gallertartiger, citronengelber, beim Trocknen blasser werdender Niederschlag, unlösl. und unveränderlich in siedendem  $H_2O$ , lösl. in  $HCl$ .  $KOH$  und  $NH_3$  zersetzen ihn unter Abscheidung von  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ . Die Lsg. in  $HCl$  gibt auf Zusatz von wenig  $NH_3$  einen sehr voluminösen, anscheinend krystallin., weissen Niederschlag, der stets etwas  $NH_3$  enthält, beim Trocknen gelblich wird, seinem  $Tl_2O_3$ -Gehalte nach obiger Formel entspricht; überschüssiges  $NH_3$  fällt einen braunen Niederschlag  $Tl_2O_3 \cdot H_2O(?)$  (Willm).

**Thallosulfarsenit**  $TlAsS_2$  oder  $Tl_2S \cdot As_2S_3$  fällt aus heissen wässrigen Auszügen von  $Tl$ -haltigen Flugstaubauszügen mit  $Na_2S_2O_3$  als rother Niederschlag, wurde von Böttger (A. 128. 250) für ein höheres Sulfid des  $Tl$  angesehen; beim Einleiten von  $H_2S$  in eine mit überschüssigem  $Tl_2SO_4$  gemischte, mit  $H_2SO_4$  versetzte Lsg. von  $As_4O_6$ ; rother, dem  $Sb_2S_3$  ähnlich gefärbter Niederschlag, der durch Alkalien in sich lösendes  $As_2S_3$  und ungelöst bleibendes  $Tl_2S$  zerlegt wird; beim Erhitzen sublimiren  $As_2S_3$  und  $As_4O_6$ , geschmolzenes  $Tl_2S$  bleibt zurück (Gunning, Z. 1868. 370).

## Thallium und Antimon.

**Antimonthallium**  $TlSb$ . Bildung erfolgt leicht durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von  $Tl$  und  $Sb$ ; sehr harte, spröde, krystallin. Masse von grauem Bruche; mit verd.  $H_2SO_4$  entwickelt sich schon in der Kälte  $SbH_3$  (Carstanjen l. c.).

## Thallium und Wismuth.

**Wismuththallium**  $TlBi$ . Bildung wie bei vorigem; bei  $170^\circ$  erstarrt die Schmelze zu röthlichgrauen Kryst. Weich, lässt sich schneiden; die silberglänzenden frischen Schnittflächen laufen gelb an; entwickelt mit verd.  $H_2SO_4$  in der Kälte langsam, in der Wärme rascher  $H$  (Carstanjen).



## Thallium und Kohlenstoff.

**Thallokarbonate.** Neutrales Thallokarbonat  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$ .  $\text{Ti}$  überzieht sich, mit  $\text{H}_2\text{O}$  bedeckt der Luft ausgesetzt, mit Kryst. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  (Crookes); feinvertheiltes  $\text{Ti}$  löst sich, auf einem Filter mit  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen, allmählich auf (Böttger l. c.).  $\text{Ti}_2\text{O}$  und  $\text{TiOH}$  nehmen begierig  $\text{CO}_2$  auf (Lamy); durch Sättigen der Lsg. des  $\text{TiOH}$  mit  $\text{CO}_2$ , Eindampfen und Krystallisiren (Lamy; Kuhlmann, A. ch. [3] 67. 341); durch Umsetzung von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{BaCO}_3$  (Streit, J. pr. 100. 191; Carstanjen); beim Verdunsten einer ges. Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in Thalliumäthylalkoholat (Lamy und Descloizeaux, A. ch. [4] 17. 310). Lange, prismatische, abgeplattete Nadeln (Lamy), glasglänzend (Carstanjen), schneeweiss (Böttger). Graugelbe Färbung (Lamy) rührt von einem Gehalt an organischen Substanzen her und kann durch Fällung der Lsg. mit Alk. oder durch Behandlung mit Thierkohle beseitigt werden (Carstanjen); die aus Thalliumalkoholat erhaltenen Kryst. sind diamantglänzend, flächenreich, monoklin; farblos werden sie nur aus farblosen Lsgn., in die Blätter von  $\text{Ti}$  eingetaucht sind, erhalten; aus wasserhaltigem Alk. farblose, irisirende Blätter (Lamy). SG. 7,164 (Lamy). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $18^\circ$  5,23 Thle., bei  $62^\circ$  12,85 Thle., bei  $100,8^\circ$  22,4 Thle. (Lamy); bei  $15,5^\circ$  4,2 Thle., bei  $100^\circ$  27,2 Thle. (Crookes). SG. der kalt ges. Lsg. 1,038 (Crookes). Geschmack derselben schwach ätzend und metallisch; reagirt alkalisch, auch nach dem Sättigen mit  $\text{CO}_2$  (Crookes); alkalische Reaktion verschwindet dabei, kommt aber beim Kochen unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  wieder zum Vorschein (Erdmann, J. pr. 91. 317). In absolutem Alk. (Lamy), in Ae. (Crookes) unlösl. Ueber  $150^\circ$  dekrepitirt das Salz, schmilzt in höherer T. zur rothbraunen, hellgelb erstarrenden Masse (Carstanjen); erstarrt grau (Lamy; Crookes), bräunlich (Werther) unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre entweicht alle  $\text{CO}_2$ , Rückstand ist nur  $\text{Ti}_2\text{O}$ . Im offenen Tiegel erh. bleibt ein Gemenge von  $\text{Ti}_2\text{O}$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Carstanjen).

**Saures Thallokarbonat**  $\text{Ti}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2$  (?). Durch Uebersättigen einer kalt ges. Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{CO}_2$  und Zusatz des vierfachen Vol. Alk. scheiden sich zuerst verfilzte Nadeln, aus dem Filtr. feine, wasserhelle, zarte Nadeln aus, die beim Trocknen auf ein Zehntel ihres ursprünglichen Vol. zusammenschrumpfen; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; beim Kochen entwickelt sich  $\text{CO}_2$ , die Lsg. wird trübe (Carstanjen). Nach Werther, auch Lamy wird auf solche Art kein saures Karbonat erhalten.

**Basisches Thallokarbonat**  $2\text{Ti}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$  wurde zufällig erhalten, als  $\text{Ti}$  lange Zeit unter  $\text{H}_2\text{O}$  aufbewahrt worden war; prismatische Kryst. (Wyrouboff, Bl. Soc. franç. de Minéral. 12. 536).

**Thalliumcyanverbindungen.** Thalliumcyanür wird durch Zusatz von KCN-Lsg. zu einem  $\text{Ti}_2\text{O}$ -Salz als weisser oder hellbrauner, pulveriger (Crookes), als krystallin. Niederschlag (Lamy) erhalten; im Ueberschusse des KCN lösl. (Crookes); aus ges. Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  durch Zusatz von KCN als krystallin. Niederschlag; auch durch Sättigen von  $\text{Ti}_2\text{O}$  mit  $\text{HCN}$  als in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch Alk. lösl. Verbindung (Kuhlmann, A. ch.



[3] 67. 341); aus konz. Lsg. von  $\text{TlOH}$  und überschüssiger, konz. Lsg. von  $\text{HCN}$  und Zusatz von viel Alk. und so viel Ae., als sich löst, als schwerer Niederschlag, der durch Dekantiren, Waschen mit Alk. und Ae., Trocknen unter der Luftpumpe als weisses, amorphes Pulver erhalten wird (Fronmüller, B. 1873. 1178). Kryst. aus heisser konz. Lsg. in kleinen, glänzenden Blättchen, schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Braunfärbung, wobei viel nicht brennbares Gas, das nicht  $(\text{CN})_2$  ist, entsteht und viel metallisches  $\text{Tl}$  gemischt mit einer schwarzen, in  $\text{HNO}_3$  unlösl. Substanz zurückbleibt. Festes  $\text{TlCN}$ , wie die Lsg. riechen stark nach  $\text{HCN}$ ; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 16,8 Thle. bei  $28,5^\circ$ . Die Lsg. reagirt stark alkalisch, wird durch die schwächsten Säuren, auch  $\text{CO}_2$ , zersetzt; mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre erh. gibt es  $\text{NH}_3$  und Ameisensäure; verbindet sich mit anderen Cyaniden zu gut kryst. Doppelsalzen (Fronmüller l. c.).

$2\text{TlCN} \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2$  entsteht durch Lösen von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  in einer wässrigen Lsg. von  $\text{TlCN}$  oder einer mit  $\text{HCN}$  versetzten Lsg. von  $\text{TlOH}$  als farbloses, luftbeständiges, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., regulär kryst. Salz; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $0^\circ$  8,67 Thle., bei  $14,0^\circ$  15,17 Thle., bei  $31^\circ$  29,57 Thle. (Fronmüller, Inaug.-Diss. Marburg 1876; J. 1876. 316).

$\text{TlCN} \cdot \text{AgCN}$ . Darstellung wie bei  $\text{Zn}$ -Salz; durch Abdampfen blendend weisse, kleine Kryst.; wird durch starke Säuren in  $\text{AgCN}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Salz und  $\text{HCN}$  zerlegt (Fronmüller l. c.).

$2\text{TlCN} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ , farblose, reguläre Kryst. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $1^\circ$  7,9 Thle., bei  $10^\circ$  10,28 Thle. (Fronmüller).

**Thalliumcyanurecyanid**  $\text{Tl}(\text{CN})_3$ .  $\text{TlCN}$  entsteht aus 20%iger  $\text{HCN}$ -Lsg. und  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; beim Eindampfen oder Verdunsten prachttvolle, farblose, tafelförmige, rhombische Kryst., auch Doppelpyramiden, von Moesta gemessen; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $0^\circ$  9,75 Thle., bei  $12^\circ$  15,29 Thle., bei  $30^\circ$  27,31 Thle.; die Lsg. reagirt neutral, zersetzt sich bei längerem Erwärmen nach:  $\text{Tl}_3(\text{CN})_4 + 9\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOOTl} + \text{HCOONH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$  in ameisensaure Salze und  $\text{NH}_4$ -Verbindungen; auch das trockene Salz zerfällt nach längerer Zeit in ähnlicher Weise, schmilzt bei  $125$  bis  $130^\circ$  unter stürmischer Entwicklung von  $(\text{CN})_2$ ; verd. Mineralsäuren machen  $\text{HCN}$  frei;  $\text{KOH}$  oder  $\text{HgO}$  fällen  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{Tl}_2\text{S}$ ; daneben bilden sich  $\text{TlSCN}$  und  $\text{HCN}$  (Fronmüller l. c.; B. 1878. 91).

**Schwefelecyanthallium, Thalliumrhodanür.**  $\text{TlSCN}$  fällt aus Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{KSCN}$ ; kleine, glänzende Blättchen (Kuhlmann l. c.); auch bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{Tl}(\text{CN})_3 \cdot \text{TlCN}$  und beim Kochen von  $\text{TlCN}$  mit  $\text{S}$  (Fronmüller l. c.). Quadratisch mit monoklinem Habitus, auch Zwillinge (Miller, Proc. R. Soc. 14. 555); dünne Blättchen, wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter lösl. in heissem (Hermes, J. pr. 97. 465); lösl. in überschüssigem  $\text{KSCN}$ ; aus der Lsg. kryst.  $\text{TlSCN} \cdot \text{KSCN}$  in grossen, glänzenden Prismen (Carstanjen).

**Ferrocyanthallium**  $\text{Tl}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung von  $\text{Tl}_2\text{O}$ -Lsgn. mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  als weisser, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Niederschlag (Crookes); hierbei bildet sich nach Lamy kein Niederschlag; aus ges. Lsg. von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  mit konz. Lsg. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  als kleine Kryst.



lösl. im überschüssigen  $K_4Fe(CN)_6$  (Kuhlmann l. c.); kryst. in gelben, triklinen Prismen, die an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren; 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $18^\circ$  0,37 Thle., bei  $101^\circ$  3,93 Thle.; bei  $60^\circ$  gibt es  $2H_2O$  ab; in der Glühhitze wird metallisches Tl abgeschieden (Lamy und Descloizeaux l. c.).

**Kobaltcyanthallium**  $Tl_6Co_2(CN)_{12}$  entsteht durch Erwärmen von  $TlCN$ ,  $Co(OH)_2$  und  $HCN$  auf dem Wasserbade; kryst. in schwach gelblichen Krusten; 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $0^\circ$  3,6 Thle., bei  $9,5^\circ$  5,86 Thle., bei  $19,5^\circ$  10,04 Thle.; durch verd.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  findet Zerlegung in Tl-Salz und  $H_6Co_2(CN)_{12}$  statt; mit Salzen der Schwermetalle gibt es gefärbte Niederschläge (Fronmüller, Inaug.-Diss. Marburg 1876).

**Platincyanthallium**  $Tl_2Pt(CN)_6$  bildet sich beim Absättigen von  $H_2Pt(CN)_6$  mit  $Tl_2CO_3$  und Verdunsten in blutrothen Nadeln mit metallisch grünem Flächenschimmer (Carstanjen).

### Thallium und Silicium.

**$3Tl_2O \cdot 10SiO_2$ .** Beim Kochen von  $Tl_2O$ -Lsg. mit amorpher, gefällter Kieselsäure werden nach 24 Stunden 4,17 Thle. Kieselsäure auf 100 Thle.  $Tl_2O$  gelöst; durch Konzentriren und Abkühlen entsteht eine weisse, krystallin. Masse, die über  $H_2SO_4$  etwas  $H_2O$  verliert, bei  $150^\circ$  sodann konstant bleibt; aus der Lsg. scheidet  $CO_2$  Kieselsäure aus; umgekehrt löst kochende Lsg. von  $Tl_2CO_3$  Kieselsäure auf; der Analyse zufolge ( $31,1 SiO_2$ ,  $65,2 Tl_2O$ ) entspricht die Verbindung am nächsten der obigen Formel (Flemming, Z. 1868. 292).

**$3Tl_2O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ .** Bildung erfolgte zufällig bei drei Jahre langem Aufbewahren von Tl unter  $H_2O$ ; quadratische Kryst. (Wyruboff, Bl. soc. franç. Minéral. 12. 536).

**Thalliumglas.** Aus 300 Thln. Sand, 400 Thln.  $Tl_2CO_3$  und 100 Thln.  $K_2CO_3$  erhielt Lamy (Bl. [2] 5. 164) im Glasofen ein nicht homogenes Glas, welches in den unteren Schichten gelblich, Tl-reicher, schwerer war als in den oberen; die Gelbfärbung rührt von einem  $Tl_2O_3$ -Gehalte her und wird vermieden, wenn  $Tl_2SO_4$  statt  $Tl_2CO_3$  angewendet wird (Schrötter, J. pr. 101. 319). Aus 300 Thln. Sand, 200 Thln. Mennige und 335 Thln.  $TlCO_3$  erhielt Lamy ein leicht schmelzbares Glas, vom SG. 4,235 und mit dem Brechungsindex für den gelben Strahl 1,71; schliesslich gelang es, ein Glas vom SG. 5,625 und 1,965 Brechungsindex zu erhalten. Derartiges Glas wurde zu optischen Zwecken empfohlen.

**$Tl_2SiFl_6$**  bildet sich aus  $Tl_2CO_3$  mit  $H_2SiFl_6$  (Kuhlmann, C. r. 58. 1037); kryst. beim Abdampfen der Lsg. in zu sechsseitigen Tafeln verzerrten, regulären Octaëdern (Werther), sehr lösl. in  $H_2O$ . Reagirt sauer, scheidet allmählich Kieselsäure ab (Kuhlmann); mit  $NH_3$  scheidet sich eine anfangs flockige, bald krystallin. werdende Tl-haltige Substanz ab (Werther); unzersetzt flüchtig (Kuhlmann). Das Salz enthält  $2H_2O$  (Kuhlmann).

## Thallium und Chrom.

**Thallochromat**  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  entsteht aus  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Salzen mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Crookes); aus  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  (Crookes); durch vollständiges Sättigen einer kochenden Lsg. von  $\text{CrO}_3$  mit Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  (Carstanjen). Blassgelber Niederschlag; amorph; durch Lösen in kochender verd.  $\text{KOH}$ -Lsg. (112 g auf 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Abkühlen in mikroskopischen gelben Prismen (Lepierre und Lachaud, C. r. 113. 196); lösl. in Säuren, daraus durch  $\text{NH}_3$  wieder fällbar (Crookes), wird von verd.  $\text{HCl}$  stark angegriffen (Carstanjen), beim Kochen mit mässig starker  $\text{HCl}$  gelöst unter Bildung eines zinnoberrothe Kryst. gebenden Salzes, vielleicht  $\text{Ti}_2\text{Cr}_3\text{O}_{16}$  (Crookes); durch konz.  $\text{HCl}$  zersetzt unter Abscheidung von  $\text{TiCl}$ , Bildung von  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  und  $3\text{Cl}_2$  (Carstanjen; Crookes).  $\text{HCl}$  und  $\text{Alk.}$  fällen alles  $\text{Ti}$  als  $\text{TiCl}$  (Crookes), mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher in  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{Ti}_2\text{Cr}_3\text{O}_{16}$  über (Willm); mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet sich  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Verd.  $\text{HNO}_3$  ist in der Kälte ohne jede Wirkung, löst beim Kochen fast nichts; auch  $\text{NH}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in verd. Lsg. ohne Wirkung (Carstanjen). Schmelzendes  $\text{KOH}$  zersetzt es unter Abscheidung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , das in hexagonalen Blättchen bis 1 mm Durchmesser kryst.; in schmelzendem  $\text{KNO}_3$  lösl., kryst. daraus unverändert aus, ohne dass basische Salze entstehen (Lepierre und Lachaud l. c.). Wird beim Erhitzen dunkler, schmilzt dann ohne Zersetzung; in höherer T. werden weisse  $\text{Ti}$ -haltige Dämpfe entwickelt; die erstarrte Masse enthält  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Carstanjen). Gibt beim Schmelzen mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{KNO}_3$  ein Doppelsalz  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$  (Lepierre und Lachaud l. c.).

**Thallodichromat**  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entsteht aus  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Salzen mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Crookes); aus  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  mit kochender verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Willm); durch Lösen von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in überschüssiger  $\text{CrO}_3$  (Carstanjen). Orangegelber Niederschlag (Crookes); rothes unlösl. Krystallpulver, das sich gegen Lösungsmittel wie  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  verhält (Crookes; Carstanjen).

**Thalotrichromat**  $\text{Ti}_2\text{Cr}_3\text{O}_{16}$  wird aus  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch verd.  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Crookes), aus  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  mit etwas konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt (Willm). Schwerlösl. rothes Krystallpulver, gegen  $\text{HCl}$  verhält es sich wie  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$ ; 1 Thl. löst sich in 2814 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , 438,7 Thln. von  $100^\circ$  (Crookes).

Verbindungen von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CrO}_3$  sind nicht bekannt; aus  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. fällt  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  nach einiger Zeit einen dunkelgelbrothen Niederschlag (Carstanjen; Willm); einen chromgelben, durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich zersetzenden Niederschlag (Strecke);  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gibt einen rothgelben, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag (Hebberling).

## Thallium und Molybdän.

**Thallomolybdänat**  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4$  entsteht beim Kochen einer Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Salz mit  $\text{MoO}_3$  als feines, krystallin. Pulver; beim Mischen heisser



Lsgn. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  als weisser, käsiger Niederschlag (Delafontaine, N. A. ph. nat. 30. 232); beim Mischen siedender Lsgn. von  $\text{Ti}_2\text{O}$ -Salz und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  oder beim Kochen von  $\text{MoO}_3$  mit Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  (Flemming, Z. 1868. 292); aus  $\text{TiNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  als perlgänzende, dünne Blättchen (Oettinger l. c.). Wlösl. in kaltem, auch heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Alkalien; schmilzt bei Rothglut unter theilweiser Verflüchtigung (Delafontaine).

Durch Zusatz von  $\text{NaHMoO}_4$  zu einer siedenden Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  entsteht ein weisser Niederschlag, der  $8\text{Ti}_2\text{O}, 11\text{MoO}_3$  enthält und ein Gemenge zu sein scheint; aus der Lsg. desselben in viel  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich auf weiteren Zusatz von  $\text{NaHMoO}_4$  ein gelber Niederschlag von  $3\text{Ti}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3$  ab; beide Niederschläge sind wasserfrei (Flemming l. c.).

**Thalliummolybdänoxyfluorid**  $2\text{TiFl} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Füllen von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit  $\text{K}_2\text{MoFl}_4\text{O}_3$  als weisser käsiger Niederschlag; scheidet sich durch Lösen in der Wärme und Abkühlen als krystallin. Pulver, durch Lösen von  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4$  in  $\text{HFl}$  in glänzenden, trüben, hell strohgelben, rhombischen Prismen ab. Verliert beim Trocknen das  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt unter Rothglut, hinterlässt bei längerem Erhitzen  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4$  (Delafontaine l. c.). Das aus  $\text{Ti}_2\text{O}$  und  $\text{MoO}_3$  durch Lösen in verd.  $\text{HFl}$ -Lsg. entstehende Salz enthält kein Krystallwasser, kryst. nach Scacchi rhombisch (Mauro, Accad. Lincei [5] 2. II. 382).

**$\text{TiFl} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{Fl}_2$**  entsteht aus dem vorigen durch Lösen in konz.  $\text{HFl}$  und Verdunsten der Flüss. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Exsiccator von Pb; gelbliche, glänzende, nach Scacchi monokline Kryst. (Mauro l. c.).

**$2\text{TiFl} \cdot \text{MoOFl}_4$**  entsteht durch Reduktion einer Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{HFl}$  durch den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen und Zusatz von  $\text{TiFl}$  bis zur Entfärbung. Dunkelgrüne, nach Scacchi rhombische Kryst., mit Glas- bis Diamantglanz (Mauro l. c.).

## Thallium und Wolfram.

**Thallowolframat**  $\text{Ti}_2\text{WoO}_4$  wird durch Kochen von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit  $\text{WoO}_3$ ; durch Mischen heisser, verd. Lsgn. von  $\text{TiO}$ -Salzen und  $\text{Na}_2\text{WoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Mikroskopische, sechsseitige, stark lichtbrechende Blättchen, die wasserfrei, in  $\text{KOH}$  sehr wenig lösl. sind (Flemming).

**Saures Thallowolframat**  $\text{TiHWoO}_4$  (?) soll durch Füllen von  $\text{TiNO}_3$ -Lsgn. mit  $\text{Na}_2\text{WoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als weisser, in  $\text{NH}_3$  wlösl., in kochenden Lsgn. von Alkalikarbonaten und Hydroxyden lösl. Niederschlag entstehen (Oettinger l. c.). Nach Flemming fällt wolframsaures Natron aus  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in der Kälte einen amorphen Niederschlag  $4\text{Ti}_2\text{O}, 5\text{WoO}_3$ , der ein Gemenge ist; durch Lösen desselben in heisser Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Abkühlen bildet sich kryst.  $\text{Ti}_2\text{WoO}_4$ ; beim Vermischen verd. Lsgn. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHWoO}_4$  entsteht bei Anwendung von wenig des letztern auch  $\text{Ti}_2\text{WoO}_4$ , von mehr  $\text{NaHWoO}_4$  eine Trübung, und beim Kochen fällt gelblichgrüne  $\text{WoO}_3$ , mit amorphem Salz gemischt, aus.

## Thallium und Vanadin.

**Thalloorthovanadinat**  $\text{Ti}_3\text{VO}_4$  entsteht beim Zusammenschmelzen von 3 Mol.  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  mit 1 Mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$ , wobei zu starkes Erhitzen wegen möglicher Verflüchtigung von  $\text{Ti}$  zu vermeiden ist; die geschmolzene Masse ist roth, zerrieben ein hellbraunes Pulver; SG. 8,6 bei  $17^\circ$ ; unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 Thl. Salz löst sich in 999 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , in 574 Thln. von  $100^\circ$  (Carnelly, Soc. [2] 11. 323; A. 166. 155).

**ThallopYROvanadinat**  $\text{Ti}_4\text{V}_2\text{O}_7$  entsteht beim Vermischen der Lsgn. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , statt des zu erwartenden  $\text{Ti}_2\text{VO}_4$ , als hellgelber Niederschlag, wobei die Flüss. stark alkalisch wird; auch beim Zusammenschmelzen von 2 Mol.  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  mit 1 Mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder von Octovanadinat (siehe unten) nach:  $2\text{Ti}_2\text{CO}_3 + \text{Ti}_{12}\text{V}_8\text{O}_{26} = 4\text{Ti}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 5\text{CO}_2$ . Hellgelbes oder rahmfarbiges Pulver; SG. des gefällten 8,21 bei  $18,5^\circ$ , des durch Schmelzen erhaltenen 8,812 bei  $18,5^\circ$ . 1 Thl. löst sich in 4996 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14^\circ$ , 3840 Thln. von  $100^\circ$  (Carnelly l. c.).

**Thallometavanadinat**  $\text{TiVO}_3$  bildet sich beim Zusammenschmelzen gleicher Mol.  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  ohne Verflüchtigung von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$ . Schuppig-krystallin. Masse von dunkler Farbe; schiefergraues Pulver. SG. 6,019 bei  $17^\circ$ ; 1 Thl. löst sich in 11534 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $11^\circ$ , 4756 Thle. von  $100^\circ$  (Carnelly l. c.).

**Thallooctovanadinat**  $\text{Ti}_{12}\text{V}_8\text{O}_{26}$  bildet sich beim Zusatz von kalter Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  zu einer gekochten und wieder erkalteten Lsg. von  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , so lange noch Niederschlag fällt; Bildung erfolgt nach:  $6\text{Ti}_2\text{SO}_4 + 4\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 = \text{Ti}_{12}\text{V}_8\text{O}_{26} + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$ . Das Filtr. reagirt stark alkalisch; anfangs ähnlich dem  $\text{AgCl}$ ; verwandelt sich beim Stehen, besonders beim Umrühren in ein feines, dichtes, gelbes Pulver. SG. 8,59 bei  $17,5^\circ$ ; 1 Thl. löst sich in 3406 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14^\circ$ , 3533 Thln. von  $100^\circ$ . Entspricht dem Natriumoctophosphat  $\text{Na}_{12}\text{P}_8\text{O}_{26}$  von Henneberg und Fleitmann; entsteht auch aus diesem durch Füllen mit  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  (Carnelly l. c.).

**Thallodekavanadinat**  $\text{Ti}_{12}\text{V}_{10}\text{O}_{31}$  entsteht beim Zusatz von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  zu einer gekochten und wieder erkalteten Lsg. von  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , die einen Ueberschuss von  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthält; anfangs weisser Niederschlag, wird auf Zusatz von mehr  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  hellgelb. Das Filtr. enthält freies  $\text{NaOH}$ ; entspricht dem Natriumdekaphosphat  $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$  von Henneberg und Fleitmann. SG. 7,86 bei  $17^\circ$ , 1 Thl. löst sich in 9372 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $11^\circ$ , in 3336 Thln. von  $100^\circ$  (Carnelly l. c.).

**Thallotetrakaidekavanadinat**  $\text{Ti}_{12}\text{V}_{14}\text{O}_{41}$  entsteht beim Füllen von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Metavanadinat) mit  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  als anfangs gelblicher, allmählich dunkler werdender Niederschlag; bei längerem Stehen schmutzig-weisses Pulver, das sich beim Zufügen von mehr  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ , nach einiger Zeit auch von selbst röthlich färbt; entsteht auch aus einer Lsg. des Dekavanadins durch Zusatz von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  (Carnelly l. c.).



### Thalliumlegirungen.

**Thallium-Zinn.** Die Legirung aus 2 At. Tl und 1 At. Sn ist schwer schmelzbar, weiss, wenig duktil, mit dem Messer schwer zu schneiden, läuft nicht an; entwickelt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  selbst in der Wärme sehr langsam H (Carstanjen).

**Thallium-Wismuth-Zinn,** aus 1 Thl. Tl, 2 Thln. Bi und 1 Thl. Sn bestehend, entsprechend dem Rose'schen Metall mit Tl statt Pb, erstarrt bei  $115^\circ$ , zieht sich dabei stark zusammen; weiss bis hellgrau, feinkörnig, krystallin., ziemlich hart (Carstanjen).

**Thallium-Kalium,** aus gleichen At. von K und Tl im bedeckten Tiegel unter schwacher Feuererscheinung zusammenschmelzbar, weiss, krystallin., zerfliesslich an der Luft zur stark ätzenden Flüss., zersetzt  $\text{H}_2\text{O}$  stürmisch, läuft unter Steinöl an, färbt dasselbe dunkelbraun (Carstanjen).

**Thallium-Natrium,** wie K-Legirung darstellbar. Silberweiss, glänzend, deutlich krystallin.; zerfliesslich an der Luft; zerlegt  $\text{H}_2\text{O}$  mit Heftigkeit; unter Steinöl haltbar, ohne dass die Schnittflächen anlaufen (Carstanjen).

**Thallium-Magnesium.** Die aus gleichen Theilen Mg und Tl bereitete Legirung entzündet sich in Drahtform ziemlich leicht, brennt wie Mg fort (Carstanjen; Mellor, Ch. N. 15. 245); weniger haltbar als Mg; wird an der Luft grau und überzieht sich mit  $\text{TlOH}$  (Carstanjen). Eine Legirung mit 5% Tl ist geschmeidiger als Mg und an der Luft haltbar; die Tl-reicheren Legirungen oxydiren sich leichter (Mellor).

**Thallium-Zink.** 2 At. Tl und 1 At. Zn vereinigen sich beim Zusammenschmelzen; die Legirung erstarrt über  $360^\circ$ , ohne sich stark zusammenzuziehen. Weich wie Tl, mit dem Messer schneidbar; gegossene Stangen knirschen beim Biegen; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sie leicht unter Entwicklung von H (Carstanjen).

**Thallium-Cadmium,** aus 2 At. Tl und 1 At. Cd erhalten, erstarrt bei  $184^\circ$ ; feinkörnig, silberweiss, mit dem Messer schneidbar, härter als die Zn-Legirung; entwickelt schwieriger H als diese, löst sich aber in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ganz auf (Carstanjen).

**Thallium-Wismuth-Cadmium,** aus 6 Thln. Tl, 6 Thln. Bi und 1 Thl. Cd bestehend, erstarrt bei  $134^\circ$ , zeigt die prachtvollsten Anlauffarben beim Giessen; hart, spröde, auf frischem Bruche hellgrau, feinkörnig, krystallin. (Carstanjen).

**Thallium-Blei,** aus gleichen At. bestehend, weich, Farbe wie Pb, nicht krystallin.; erstarrt über  $250^\circ$ , haftet äusserst fest am Tiegel. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst nur Tl unter H-Entwicklung (Carstanjen).

**Thallium-Wismuth-Blei** besteht aus 1 Thl. Tl, 6 Thln. Bi, 6 Thln. Pb, ist stark glänzend, etwas krystallin., erstarrt bei  $130^\circ$ , ist etwas härter als die Tl-Bi-Cd-Legirung (Carstanjen).

**Thallium-Kupfer** entsteht beim Eintragen von Tl in geschmolzenes Cu unter Verflüchtigung eines grossen Theiles des Tl; 2 At. Tl und 1 At. Cu sind unter Borax nur bei beginnender Weissglut zusammenschmelzbar; licht messinggelb, weich, schneidbar, auf frischen Schnittflächen

gelb bis röthlichgelb anlaufend: verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst daraus Tl; mässig konz.  $\text{HNO}_3$  löst die Legirung leicht und ganz (Carstanjen).

**Thallium-Silber** lässt sich wie Ag-Pb kupelliren (Crookes).

**Thallium-Quecksilber.** Tl wird von Hg benetzt: das Amalgam gibt an verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Tl ab unter Entwicklung von H (Nicklès, J. Ph. [4] 4. 127); 2 At. Tl und 1 At. Hg geben ein butterweiches, an der Luft unveränderliches Amalgam (Carstanjen, J. pr. 102. 65, 129);  $\text{Tl}_2\text{Hg}_5$  und  $\text{Tl}_2\text{Hg}_{10}$  bilden sich unter luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  in einer H-Atm. unter Wärmeentwicklung, sind gegen Tl elektronegat. (Regnault, C. r. 64. 611).

**Thallium-Aluminium** ist aus gleichen Aeq. Tl und Al unter Borax erst in Weissglut zusammenschmelzbar. Zäh, weicher als Tl; leichter schneidbar als dieses; krystallin.; oxydirt sich an der Luft, ohne sich zu entzünden, zu braunem  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift es nur schwierig an (Carstanjen).

v. Sommaruga.



## Kupfer.

Cu; AG. 63,18. MG. wahrscheinlich 126,36. W. des Atoms 2,  
des Doppelatoms ebenfalls 2.

Geschichtliches. Scheint in den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu sein; zur Zeit des trojanischen Krieges waren die Waffen, auch die Geräthschaften für den Ackerbau und die Handwerkszeuge aus Erz, d. i. Kupfer oder einer Legirung desselben, hergestellt. Bei den Griechen mit dem Namen χαλκός, vielleicht abgeleitet von der Stadt Chalkis auf Euböa, bei den Römern nach der Insel Cypern als Aes cyprium, auch nur Cyprium oder Cuprum bezeichnet. Wegen der Leichtigkeit, mit der es Verbindungen mit Säuren und anderen Metallen eingeht, von den Alchemisten auch Meretrix metallorum genannt. Die wichtigsten Eigenschaften des Metalles und einzelner Verbindungen sind gleichfalls seit ältesten Zeiten bekannt (Kopp, Gesch. 4. 159). Ueber Kenntnisse der griechischen Alchymisten siehe Berthelot (Collection des anciens Alchimistes Grecs; Paris 1888).

Vorkommen. Als gediegenes Cu in geringerer oder grösserer Menge in Neudörfel bei Zwickau, Rheinbreitenbach, Libethen und Schmöllnitz in Ungarn, Saska und Moldawa im Banat, Cornwall, Fahlun, und Röraas in Schweden, Nischne-Tagilsk, Bogoslawsk, in den Turginskischen Gruben am Ural; neuester Zeit in Yunnan in China gefundenes gediegenes Cu enthält nur 0,028 Fe und 0,026 Ag, ist frei von sonstigen Elementen (Gorland, Ch. N. 68. 307); findet sich in ausserordentlich grosser Menge in Nordamerika am Lake Superior, wo 1869 in der Phönix-Grube eine Masse von 19,5 m Länge, 9,5 m Breite und 1,2 m Dicke im Werthe von 2000000 Frcs. gefunden wurde (Credner, Jahrb. Min. 1869. 1; Jackson, Ch. N. 20. 273); hier oft mit gediegenem Ag zusammen; auch in Virginien, am Eagle River, U. S. A.; in Chile, Australien. Vergl. Zusammenstellung von Fundorten und Literaturnachweisen in Dana (System, 5. Ed., 15) auch Gmelin (Handb. 6. Aufl. 3. 584). Ueber Kupferfunde aus urgeschichtlicher Zeit, die insbesondere durch das Fehlen von Sn ausgezeichnet sind, vergl. M. Much (Die Kupferzeit in Europa, Wien 1886); Kupferfunde aus Chaldäa aus der Zeit ca. 4000 v. Chr. sind ebenso frei von Sn, Sb, Zn, Fe, Ag, Mg, enthalten Spuren von As und Pb (Berthelot, C. r.

115. 161). Als Rothkupfererz  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Tenorit und Melaconit  $\text{CuO}$ ; Atakamit  $\text{CuCl}_2 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Kupferglanz  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; Kupferindig  $\text{CuS}$ ; Kupfervitriol  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; Brochantit  $\text{CuSO}_4 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Selenkupfer  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; Libethenit  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Phosphorochalcit  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Domeykit  $\text{Cu}_3\text{As}$ ; Erinith, Euchroit, Olivenit und Klinoklas basische Arseniate; Lirokonit  $(4\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3)\text{As}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$ ; Malachit  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Kupferlasur  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Dioptas  $\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; Kupfermanganerz; als Doppelsulfide: Kupferkies  $\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ ; Buntkupfererz  $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ ; Sulfantimonit: Bournonit  $2\text{Cu}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Sulfobismutit: Nadelierz  $2\text{Cu}_2\text{S}, \text{Bi}_2\text{S}_3 + 4\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ ; Sulfostannat  $2\text{Cu}_2\text{S}, \text{SnS}_2 + 2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}, \text{SnS}_2$ ; als Fahlerz  $4(\text{Cu}_2, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Ag}_2)_2\text{S}, (\text{As}_2, \text{Sb}_2)_2\text{S}_3$ ; Vauquelinit  $\text{CuCrO}_4 + \text{Pb}_2\text{CrO}_5$ ; Volborthit = Kupfervanadinat. In vielen Meteoreisen in kleinen Mengen. In einer grossen Zahl von Urgebirgsgesteinen, auch Gypsmergeln, im südwestlichen Frankreich, im Schiefer von Korsika; in der Mutterlauge des Mittelmeerwassers, des Rothen Meeres, des Indischen Oceans, in den Schlammabsätzen der verschiedenen Meere, in den Mineralwässern der Pyrenäen, den Quellen von Orezza in Korsika (Dieulafait, A. ch. [5] 17. 377; 18. 349). In Steinkohlen in Spuren (Stolba, Böhm. Ges. Wissensch. 1880). In den Mineralwässern von Saidschütz (Berthier, P. A. 48. 150), von Teplitz (Fieinus, Berz. Jahrb. 4. 132), vom Selkethal am Harz (Bley, N. Tr. 18. 2), von Mondorff in Luxemburg (van Kergkhoff, J. pr. 43. 350); in den Ockerabsätzen der Quellen von Griesbach, Rippoldsau, Rotherfels und Steinach im Schwarzwald, Lamscheid am Hundsrück, im Brohlthal, von Cannstatt, von Ems, Schwalbach, Wiesbaden und Pyrmont (Walchner, Amtl. Ber. über die 22. Vers. deutscher Naturf. in Bremen 58), von Rippoldsau (Will, A. 61. 192), von Kissingen (Keller, Anz. bayr. Ak. 1847. Nr. 75), von Alexisbad am Harz (Rammelsberg, P. A. 72. 571), vom Wildunger Sauerbrunnen (Fischer, A. P. [2] 52. 263), von Forges (Chevallier, J. ch. med. [3] 3. 3), von Bussancy in den Vogesen (Chevallier und Schäufole, J. ch. med. [3] 4. 401), von Chateau-Thierry, Hernonville, Pargny, Candé, Bourbonne-les-Bains (Chevallier und Gobley, J. Ph. [3] 13. 324), von Valmont (Marchaud, J. ch. med. [3] 6. 693), von Foix (Filhol, J. Ph. [3] 13. 13). Vergl. bezüglich Mineralwässer und Ocker auch J. 1847/48. 1013 und Lersch (Hydrochemie. Berlin 1864. 432).

In vielen Pflanzen findet sich Cu in geringer Menge; so in Fucus-Arten resp. deren Asche (Malaguti, Durocher und Sarzeaud, A. ch. [3] 28. 129); in verschiedenen Pflanzen (Sarzeaud, A. ch. 44. 334; Peretti, J. ch. med. 8. 92; Deschamps, J. Ph. [3] 13. 88; Odling und Dupré, Inst. 1858. 23; Commaille, J. Ph. [3] 43. 184; Ulex, J. pr. 95. 367). Angeblich in der Asche von belgischem Brote (Atcherley, Ch. N. 33. 7); die beim Einäschern von Brot sich bildende blaue Masse soll Ultramarin sein; ist nicht Cu-haltig (Piesse, Ch. N. 33. 32; auch Ross l. c. 33. 36). In eingemachten grünen Früchten (Muter und Piesse, Analyst. 2. 4, 27). Findet sich in Hopfen stets in geringer Menge (Wein, Allg. Hopfenztg. 1879. 356). In allen Pflanzen, die auf Urformation, mergeligem Terrain, geschichteten dolomitischen Ablagerungen wachsen. Das Cu stammt direkt



oder indirekt aus der Urformation (Dieulafoy, A. ch. [5] 19. 550). Ferner ist es in Getreide, daraus in Mehlen und Brot in geringer Menge nachgewiesen (Galippe, Rep. anal. Ch. 1883. 348); in Kakao pro 1000 g 0,0112 bis 0,0288, mehr in den Schalen als in den Bohnen (Galippe l. c. 1883. 349). Pflanzen nehmen aus Gartenerde, die mit Cu-Salzen getränkt wird, unter Umständen Cu auf, das in den pflanzlichen Geweben abgelagert werden kann; das Wachsthum wird ungünstig beeinflusst; bei grösserer Cu-Menge wird die Wurzelbildung gehemmt, die Pflanze getödtet oder in Ernährung und Wachsthum gehemmt (Phillips, Ch. N. 46. 224). In Weingärten, in denen zur Vertilgung von Schädlingen mit  $\text{CuSO}_4$  und CaO operirt wird, nehmen Blätter, Holz u. s. w. Cu auf; in 1000 g Trester 11,1 bis 21,9 mg, in 1 l Most nur 1 bis 2,2 mg, in 1 l Wein höchstens 0,1 mg; die Hauptmenge des in den Beeren enthaltenen Cu wird bei der Gährung unlöslich abgeschieden (Millardet und Gayon, C. r. 101. 985). Ueber Vorkommen in Wein aus mit  $\text{CuSO}_4$  behandelten Trauben siehe auch Sestini (Studi e ricerche istit. nel Lab. di chim. agraria di Pisa 7. 19). In Fruchtwasser wurde auf 1 l zwischen 0 und 0,0090 g gefunden (Nessler und Barth, Fr. 1883. 33). Ueber Aufnahme von Cu durch Branntwein aus den Kühlschlangen vergl. ebendasselbst; über das aus dem Messing in Bier übergehende Cu, welches wie durch verd. Milchsäure und Essigsäure in minimaler Menge gelöst wird, vergl. Schwarz (Rep. anal. Ch. 1883. 291).

Im thierischen Organismus findet sich Cu als wesentlicher Bestandtheil (5,75 bis 5,89% Cu) des Turacins, des Farbstoffes der blau-violetten Federn der Turakos (Bogdanow, Gmelin-Kraut 4. Aufl. 7. 2355; Church, Ch. N. 19. 265); im Blute von *Octopus vulgaris* enthaltenes Häemocyanin, eine dunkelblau gefärbte Verbindung, liefert eine stark Cu-haltige Asche (Fredericq, C. r. 87. 996); im Blute eines Rehbocks wurden in 530 g 0,003 g Cu gefunden (Cloëz, Bl. [2] 27. 196); wurde neuerlich auch in Fledermansguano nachgewiesen (Giunti, G. 12. 17). In der Leber und den Nieren des normalen Menschen finden sich Spuren, die wahrscheinlich mit den Nahrungsmitteln aufgenommen und theilweise ausgeschieden, theilweise jedoch abgelagert werden (Bergeron und L'Hôte, C. r. 80. 268); dass die Asche des Magens und der Eingeweide des Menschen Cu-haltig ist, wurde schon 1838 nachgewiesen (Devergie, C. r. 81. 54). Durch völliges Veraschen der betreffenden Organe wurden gefunden in 1 k Eingeweiden eines Ertrunkenen Spuren; in 1 kg Leber eines Steinkranken 0,003 g Cu, eines Phthisikers 0,015, einer jungen Frau 0,007, eines alten Mannes 0,010 (Raoult und Breton, C. r. 85. 40); nach Verabreichung von 43 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CuSO}_4$  während 122 Tagen und drei Monate später eingetretenem Tode fanden sich in der ganzen Leber (1474 g) 0,2395 Cu, pro 1 kg somit 0,1625 (Rabuteau, C. r. 84. 356); in gleicher Weise nach Darreichung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CuSO}_4$  an einen Epileptiker in der ganzen Leber 0,2950 g Cu.

Gegen das Vorkommen von Cu in Pflanzen spricht sich Lossen (J. pr. 96. 460) aus; gegen das in normalem Harne angeblich nachgewiesene Cu Schiaparelli und Peroni (G. 10. 390) und erklären es für während der Untersuchung von aussen, aus den Brennern, kupfernen Gefässen u. s. w. hineingelangt. Ueber Prioritätsansprüche bezüglich des Nachweises im thierischen Organismus vergl. G. Bizio

(G. 10. 149); die ältere Literatur bis 1875 siehe in Gmelin's Handb. 6. Aufl. 3. 585.

**Darstellung. I. Im Grossen. Auf trockenem Wege.** a) Aus oxydischen Erzen. Die Verhüttung des natürlich vorkommenden Metalles beschränkt sich auf eine Reinigung desselben und fällt mit der unten besprochenen Verarbeitung des sogen. Schwarzkupfers zusammen; sie hat nur lokale Bedeutung, wie in Nordamerika; die Menge der auf diesem Wege gewonnenen Handelswaare ist sehr gering im Vergleiche zu der übrigen Produktion. Aus oxydischen Erzen, Rothkupfererz, Malachit und Azurit, wird gleichfalls nur wenig Cu gewonnen; so in Chessy in Frankreich. Obwohl der Prozess nur in einem reduzierenden Schmelzen mit Kohle und schlackenbildenden Zusätzen besteht und als Produkte nur Schwarzkupfer und Schlacken fallen, ist doch das Ausbringen nicht befriedigend. Ueberdies ist das Vorkommen reiner oxydischer Erze, frei von kiesigen Erzen, so spärlich, dass man es gewöhnlich vorzieht, oxydische Erze absichtlich mit kiesigen zu mischen und nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren zu verarbeiten; dabei fällt durch die Operation des Steinschmelzens die Menge des gewinnbaren Cu gegenüber der durch direktes Schwarzkupferschmelzen erheblich höher aus. Aus Kupferoxyden wird durch Einwirkung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  in einem reduzierend arbeitenden Ofen in analoger Weise wie bei dem Bleiprozesse unter Bildung von  $\text{SO}_2$  Cu abgeschieden; gerösteter Kupferstein mit der entsprechenden Menge ungerösteten Steines gemengt verhält sich ebenso (Nicholles, James und Cap-Kupfer-Co., Ch. Soc. Ind. 11. 443; E.P. 18898 vom 21. November 1890). Arme oxydische Erze können auf nassem Wege aufgearbeitet werden. Man erhält  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  durch Auslaugen mit einer Lsg. von  $\text{FeCl}_2$  oder von  $\text{NaCl}$  und  $\text{FeSO}_4$  unter Zusatz von  $\text{HCl}$  nach:  $3\text{CuO} + 2\text{FeCl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  und bringt das  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  durch  $\text{HCl}$  in Lsg. (Hunt und Douglas, D. 196. 132, 136, 457). Das gelöste Cu kann durch Cementation oder Elektrolyse gefällt werden; darüber weiter unten. Nach Siemens (D. 211. 184) ist das Verfahren für arme Erze nicht zweckmässig; für solche mit ca. 2% Cu ist die Gewinnung von 94% des im Erze enthaltenen Cu nachgewiesen (Hauch, Ueber Cu-Gewinnung in Dewa, Siebenbürgen; D. 224. 230).

b) Aus kiesigen Erzen. Dieselben stellen gewöhnlich ein Gemenge von viel Eisenkies und wenig Kupferkies dar, können aber bei einem Gehalte von selbst nur ca. 2% Cu noch mit Vortheil verhüttet werden, da sich der Cu-Gehalt auf sehr einfache Weise konz. lässt.

**Rösten der Erze.** Werden solche Erze, in losen Haufen aufgeschichtet, in Brand gesetzt, so erfolgt, neben der Entfernung flüchtiger Substanzen, besonders As- und Sb-Verbindungen, zunächst nur eine Oxydation des Eisenkieses, wobei poröses  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und S erhalten werden. Solange noch S in zur Bindung von Cu als  $\text{Cu}_2\text{S}$  hinreichender Menge vorhanden ist, bildet sich kein  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder  $\text{CuO}$ , sondern das leicht schmelzbare  $\text{Cu}_2\text{S}$  zieht sich aus dem entstehenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  immer mehr und mehr nach dem Innern des Stückes, und bei richtig geleiteter Röstung werden schliesslich nahezu Cu-freie Schalen und sehr Cu-reiche Kerne erhalten, die mechanisch getrennt werden; die Kerne stellen das Erz in reinerer Form dar. Die Wanderung des



$\text{Cu}_2\text{S}$  gegen das Innere der Stücke soll durch die geringe Adhäsion des geschmolzenen  $\text{Cu}_2\text{S}$  am  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bedingt sein (Schertel, D. 206. 284); über die Vorgänge beim Kernrösten vergl. Karsten, Werther (J. pr. 58. 321), Plattner (Die metallurg. Röstprozesse, Freiberg 1856 und Allgem. Hüttenk. 2. 158), von Lürzer, der den typischen Prozess von Agordo im Venezianischen, Bredberg, der die Arbeit in schwedischen Hütten (P. A. 17. 279) beschrieben hat. In neuerer Zeit wird, um die  $\text{SO}_2$  nicht zwecklos verloren gehen zu lassen und ihre schädigenden Wirkungen auf die Umgebung zu verhindern, das Kernrösten in mit einem Bleikammersysteme verbundenen Kiesröstöfen, sogen. Kilns, ausgeführt.

**Roharbeit.** Dem Rösten folgt das Schmelzen der Erze mit Zuschlägen von Kalkspath, Flussspath, Schlacken, wobei eine aus den Silikaten von Eisenoxydul- und alkalischen Erden bestehende Rohschlacke und der Kupferstein, auch Kupferrohstein genannt, der Hauptsache nach ein Gemenge der Sulfide von Cu und Fe, verunreinigt mit kleinen Mengen von Zn, Ni, Co, Ag, Pb, As, Sb gewonnen werden. Ist der Rohstein aus sehr reinen Erzen dargestellt, so wird er vollständig geröstet, dabei aus  $\text{Cu}_2\text{S}$  nahezu vollständig  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ , daneben nur ganz geringe Mengen von  $\text{CuSO}_4$  gewonnen und das Röstprodukt darauf mit Kohle reduzierend verschmolzen. Die Produkte sind unreines Metall, sogen. Schwarzkupfer, durch Reduktion des  $\text{CuSO}_4$  entstehendes  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sogen. Dünstein und Schwarzkupferschlacke, die beide in passender Weise wieder in den Hüttenprozess eingeführt werden. Das Schwarzkupfer enthält 92 bis 95% Cu, daneben Pb, Fe, Ni, Co, Zn, Ag und S; ist der Ag-Gehalt in den Steinen irgend nennenswerth, so werden dieselben so geröstet, dass thunlichst alles Ag als  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , die übrigen Metalle dagegen als Oxyde erhalten werden, worauf durch Auslaugen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  das  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  gelöst und von den Oxyden der anderen Metalle getrennt wird (Ag-Extraktion von Ziervogel; Näheres bei Ag). Bei unreineren und ärmeren Erzen wird der Rohstein nicht vollständig geröstet und sofort zur Schwarzkupfergewinnung verwendet, sondern es wird nach theilweiser Röstung durch neuerliches Einschmelzen mit Schlackenzusätzen ein reinerer und Cu-reicherer Stein, der Konzentrations- oder Spurstein, gewonnen, der sodann nach vollständigem Rösten, wie sonst der Rohstein, auf Schwarzkupfer, Dünstein und Schwarzkupferschlacken verarbeitet wird. Der Dünstein ist stets ein Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  und Cu; letzteres schmilzt mit den Sulfiden zusammen und bleibt bei raschem Erkalten durch die ganze Masse vertheilt (Plattner, B. H. Z. 1885. Nr. 17). Bezüglich der Ausführung der vorstehend beschriebenen Operationen unterscheidet man das auf dem Kontinent zumeist gebräuchliche Verfahren in Schachtöfen von dem in England ausgebildeten in Flammöfen, das eine grössere Zahl von Einzeloperationen umfasst, somit komplizirter als das kontinentale Verfahren ist, und als Besonderheit die Röst- und Schmelzoperationen vielfach mit einander verbindet. Betreffs der technischen Details bei beiden Arten des Hüttenprozesses muss auf die Hand- und Lehrbücher der Metallurgie von Rammelsberg, Percy, Kerl u. s. w. verwiesen werden.

**Reinigung des Schwarzkupfers.** Um dasselbe von fremden Elementen thunlichst zu befreien, wird es auf dem Garherde oder im Raffiniröfen unter Einwirkung eines durch ein Gebläse gelieferten, oxy-

dirend wirkenden Luftstromes eingeschmolzen, dabei S, As und Sb fast ganz verflüchtigt, die übrigen Metalle, natürlich auch etwas Cu, oxydirt und die Metalloxyde durch zugesetzten Quarz oder das Ofenfutter als Silikate in die Kupfergarschlacke übergeführt. Wird die Oxydation zu früh unterbrochen, so enthält das Cu noch nennenswerthe Mengen anderer Metalle und besitzt nicht die erforderlichen physikalischen Eigenschaften, es ist noch nicht gar; dauert dieselbe jedoch zu lange, so entsteht viel  $\text{Cu}_2\text{O}$ , das sich im metallischen Cu auflöst; auch solches übergares Cu hat nicht die gewünschte Biegsamkeit, Festigkeit u. s. w. Das Eintreten der möglichst vollständigen Gare wird durch eine Probenentnahme zu bestimmen gesucht, und soll sich ein in das flüss. Cu eingetauchter, blanker Eisenstab, das Gareisen, mit einem dünnen Blatte oder einem netzförmigen Ueberzuge bedecken, der, ohne zu brechen, sich mehrmals hin- und herbiegen lassen muss. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das Gebläse abgestellt, die Oberfläche des Metalles von der Schlacke gereinigt, das Metall nun oberflächlich erstarren gelassen, mit Wasser bespritzt und die so gebildeten dünnen Scheiben, die Rosetten, abgehoben und in Wasser getaucht, wobei sie sich mit einer dünnen Schicht von  $\text{Cu}_2\text{O}$  überziehen; das Rosettenkupfer ist Handelswaare. Das im Herde zuletzt übrigbleibende Cu heisst König und wird bei einer folgenden Operation wieder zugesetzt. Beim Raffiniren im Zugflammo fen wird das Cu stets übergar und muss durch eine nachfolgende Reduktion von  $\text{Cu}_2\text{O}$  befreit werden. Dabei wird das von der Schlacke befreite Metall mit Holzkohlenklein bedeckt und mit einer Stange aus grünem Holze gut durchgerührt, was das Polen heisst. Die aus dem Holze sich entwickelnden gasförmigen Produkte bewirken die Reduktion des  $\text{Cu}_2\text{O}$  und wird der Verlauf derselben gleichfalls durch Entnahme von Proben und Prüfung des Cu auf Ansehen, Farbe des Bruches, Festigkeit und Biegsamkeit kontrolirt; das gepolte Cu heisst auch hammergar, weil es zur Bearbeitung unter dem Hammer oder zwischen Walzen die nöthige Eignung besitzt. Bezüglich der Details in der Ausführung der einzelnen hüttenmännischen Operationen muss gleichfalls auf die genannten Spezialwerke verwiesen werden. Bezüglich der Mengen fremder Metalle in garem oder übergarem Cu können folgende Analysen als Beispiele dienen.

	I	II			III	IV	V
		a	b	c			
Cu . . . .	99,31	99,944	99,799	99,916	98,9048	99,5200	99,6125
Ag . . . .	0,10	0,056	0,056	Spur	0,0287	0,0280	0,0292
Pb . . . .	0,21	—	0,038	0,069	0,0208	0,0232	0,0200
As . . . .	—	—	—	—	0,0223	0,0228	0,0172
Sb . . . .	—	—	—	—	0,0059	0,0031	0,0023
Ni . . . .	0,28	—	—	—	0,2200	0,2142	0,2112
Fe . . . .	0,02	Spur	0,107	0,015	0,0029	0,0039	0,0039
O . . . .	—	—	—	—	0,7464	0,1546	0,0752
S . . . .	—	—	—	—	0,0036	0,0021	0,0024

I. Hammergares Cu von Riechelsdorf nach Genth; II. ebensolches von Dillenberg, a) obere, b) mittlere Scheibe, c) Kupferkönig nach Genth; III. übergares Cu; IV. dicht gepoltes Cu; V. zäh gepoltes Cu nach Hampe (D. 258. 168).



Ueber Analysen von Cu verschiedenen Ursprungs vergl. die Spezialwerke über Metallurgie, auch Zusammenstellung der einschlägigen älteren Literatur in Gmelin (6. Aufl. 3. 587).

Nach Untersuchungen von Hampe (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen 1875. 21, 22) betragen die fremden Bestandtheile im Werkkupfer selten mehr als 0,4 bis 0,7%; als Metalle sind enthalten Ag, Co, Ni; die übrigen als O-Verbindungen; Bi und Pb lösen sich als Arseniate und Antimoniate, wie  $\text{Cu}_2\text{O}$ , im metallischen Cu auf, wesshalb der O nur zu einem geringen Theile als  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorhanden ist. Im hammerbaren Cu von Ocker beträgt der als  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorhandene O nur ein Fünftel des ganzen, und ist die Menge des  $\text{Cu}_2\text{O}$  überhaupt geringer, als gewöhnlich angenommen wird; unreines, hammerbares Cu von Ocker enthält 0,16 bis 0,35%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; das viel reinere Cu vom Mansfeldischen 0,67%. Der S ist im Werkkupfer als  $\text{SO}_2$  enthalten, und scheint die grösste Menge desselben 0,002 bis 0,004% zu betragen; durch Glühen im  $\text{CO}_2$ -Strome wird es ausgetrieben, im H-Strome in  $\text{H}_2\text{S}$  verwandelt. Das im dicht gepolten Cu als Metall enthaltene Ni wird beim Raffiniren nicht entfernt; von 0,28% im Schwarz-Cu gingen 0,21% in das raffinirte über. Ueber Einfluss fremder Elemente auf die Eigenschaften des Cu siehe bei diesen.

Neuerungen im Cu-Prozesse. Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf geschmolzenes  $\text{Cu}_2\text{S}$  soll Bildung von metallischem Cu erfolgen, indem der O des  $\text{H}_2\text{O}$  mit S  $\text{SO}_2$ , in geringem Maasse mit Cu  $\text{Cu}_2\text{O}$  bildet, dieses aber durch den H wieder reduziert wird (Schliephacke, D. 264. 613; Pat.). Durch Behandeln von geschmolzenem  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit Wasserdampf in Weissglühhitze erfolgt nach älteren Versuchen von Regnault (1837) diese Umsetzung thatsächlich. — Durch Erhitzen von geschmolzenem  $\text{Cu}_2\text{S}$  im Bessemer-Konverter, bis die anfangs auftretenden Dämpfe von  $\text{SO}_2$  verschwunden sind, wird ein  $\text{Cu}_2\text{O}$ -haltiges Rohkupfer erhalten, das durch Zugabe von Holzkohle und Durchblasen von Holzkohlenstaub mittelst des Gebläsewindes im Konverter auch hammerbar gemacht wird (Manhes, B. 1881. 2432; Pat.); das auf solche Art dargestellte Cu enthält höchstens 1 bis 1,5% fremde Elemente (Gruner, A. Min. [8] 3. 429; auch Manhes, D. 250. 79, 123). Durch Anwendung des basischen Fatters im Konverter wird besonders die Ausbeute an Schwarzkupfer bedeutend gesteigert, und konnten bis 94% Cu statt 56% nach dem gewöhnlichen alten Verfahren gewonnen werden; dabei enthielten die Schlacken im basischen Konverter nur 25% Cu gegenüber 55% im sauren (Gilchrist, Ch. Soc. Ind. 10. 4). In Bogoslawsk im Ural wird im Bessemer-Konverter Rohstein zuerst auf Weissstein mit 64% Cu, dieser in seiner zweiten Operation auf Schwarzkupfer mit 96% Cu verarbeitet (Auerbach, B. H. Z. 51. 462).

Raffiniren von Schwarzkupfer kann durch Einblasen von Wasserdampf in das geschmolzene Metall erzielt werden; die fremden Metalle werden oxydirt, H-Verbindungen entweichen; das Ende des Prozesses ist erreicht, wenn eine erkaltete Probe dem rothen Bruche entsprechend die nöthige Menge von  $\text{Cu}_2\text{O}$  im Metalle zu erkennen gibt (Guillemin, D. 198. 92). Auf ganz ähnliche Weise kann durch Einrühren von ca. 8%  $\text{Ca(OH)}_2$  oder  $\text{Ba(OH)}_2$ , resp. durch das aus denselben entweichende  $\text{H}_2\text{O}$  das Raffiniren erfolgen (Wirth, D. 236. 504); auch

Kupfermangan kann verwendet werden (Levitzky, Ch. C. 1880. 208). Um speciell As und Sb unter möglichst geringem Verluste von Cu durch Uebergang in die Schlacke zu entfernen, soll das Ofenfutter aus Kalk bestehen und das Rohkupfer auf einer Unterlage von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MnO}_2$  erh. werden, wobei die entweichenden Gase,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ , eine Vertheilung und Oxydation der Masse bewirken, und die gebildete  $\text{As}_2\text{O}_3$  an  $\text{CaO}$  und  $\text{MnO}$  gebunden in die Schlacke geht; bei zweimaliger derartiger Behandlung ist das Cu frei von As (Garnier, C. r. 93. 1148).

Polen von Cu unter Zusatz von P. Durch Zusatz von P zum Cu wird zunächst das Maximum der Zähigkeit zu erreichen gesucht und dann in gewöhnlicher Weise gepolt; der P wird als Phosphorkupfer mit 7% P-Gehalt angewendet und darf seine Menge auf 100 Thle. Cu nur 0,07 Thln. P entsprechen; die Qualität des Cu wird nach Erfahrungen von Percy auf den Werken von Chatham verbessert, das Polen geht rascher und billiger (Weston, Phil. Mag. [4] 50. 542). Nach Hampe (D. 221. 188) wird auf den Mansfelder Hütten durch Polen nach P-Zusatz ein Cu erhalten, das vollkommen dicht, frei von Poren ist und mit charakteristisch eingesunkener Oberfläche erstarrt. Das auch von Lismann (J. 1878. 1109) empfohlene Verfahren bewährt sich auch an anderen Orten und erfolgt dabei Bildung von Oxydulmetaphosphat  $(\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_6)$  (Rössler, D. 233. 48).

Werden nach Beendigung des auf Oxydation beruhenden Theiles der Raffinarbeit flüss. Kohlenwasserstoffe in die geschmolzene Masse gepresst, so werden die Oxyde hierdurch reduzirt; dabei sollen auch ohne vorherige Oxydation durch den aus den Kohlenwasserstoffen frei werdenden H P, As und Sb in Form flüchtiger Verbindungen entfernt werden (Bull, Ch. Soc. Ind. 12. 450; E.P. 6399. 1892). Nach Hampe (Ch. Z. 17. 1692) tritt beim Leiten von Methan über Cu, das nicht weit über S. erh. ist, Spaltung des  $\text{CH}_4$  ein, der C scheidet sich ab, der H wird absorbirt und entweicht beim Erstarren.

Um Cu von As zu befreien, wird dasselbe eingeschmolzen, Zn, Pb und Fe nach gewöhnlicher Art entfernt; sodann wird die Oxydation so weit getrieben, dass das Cu spröde wird und hellrothen Bruch zeigt, hierauf mindestens 10% des Cu an  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , auch deren Hydroxyde oder Nitrate zugesetzt und 20 bis 30 Minuten im flüssigen Zustande erhalten; nach Entfernen der Schlacke, Ausgiessen des Metalles in Mulden folgt Raffination und Polen wie sonst (Stone, Ch. Soc. Ind. 12. 524; E.P. 4251. 1893).

II. Kupfergewinnung auf nassem Wege. 1. Aus Cementwässern. Durch freiwillige Oxydation von Kiesen entstehende Lsgn. von Vitriolen werden schon seit langer Zeit durch Einlegen von Fe in Form von Roheisen, Blechabfällen u. a. m. auf Cu verarbeitet; dieser Prozess heisst das Cementiren. Die älteste Angabe über Gewinnung von Cementkupfer findet sich bei Basilius Valentinus in der zweiten Hälfte des 15. Jahrh. und bezieht sich auf Schmölnitz in Ungarn (vergl. Kopp. Gesch. 4. 161). In Neusohl in Ungarn, Goslar, Fahlun werden kleinere Mengen Vitriollaugen verarbeitet; auf der Insel Anglesea werden die Cementwässer durch Pumpen aus den Gruben gehoben, in Bassins klären gelassen und in Sümpfen, in denen Fe liegt, entkupfert. Das mit basischen Fe-Salzen gemischte Cu wird nach dem Trocknen beim



Schmelzen des Cu-Steines zugesetzt; es enthält nur ca. 15% Cu. Ueber Abscheidung des Cu aus armen Cementwässern vergl. Patera (D. 184. 134).

2. Arme Erze, deren Aufarbeitung durch Schmelzprozesse nicht rentabel ist, können auf nassem Wege noch zu Gute gebracht werden durch Extraktion der rohen Erze mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ - oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - und NaCl-Lsg., wobei in der Kälte Lsg. ohne Fällung von S eintritt, indess beim Kochen S abgeschieden wird; basische Salze werden durch Zusatz von HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lsg. übergeführt (E. Kopp, Monit. scient. [3] 1. 394; D. 199. 400). Lsg. von  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$  verwandelt  $\text{Cu}_2\text{S}$  in lösl.  $\text{CuSO}_4$ , indess das stets gleichzeitig vorhandene  $\text{FeS}_2$  nur wenig angegriffen wird; die  $\text{HNO}_3$  wird aus den niedrigeren N-O-Verbindungen durch Einwirkung von Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  regeneriert (Perino, D.R.P. Nr. 44498; B. H. Z. 48. 47). Nach dem neuesten, von Siemens und Halske (Ch. Ind. 14. 446) ausgearbeiteten Verfahren werden die fein gemahlten Erze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltiger Lsg. von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ausgelaugt, wobei folgende Reaktionen sich abspielen: 1.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + x\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + \text{S} + x\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2.  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 3.  $3\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; die Cu-haltigen Laugen werden elektrolysiert und ein Cu von gleicher Reinheit wie das elektrisch raffinierte gewonnen; von einem Gehalte der Erze von 2,48 bis 21,6% Cu bleiben 0,1 bis 0,6% im ausgelaugten Rückstande. In Höpfner's Cu-Prozesse erfolgt die Extraktion der Erze mit einer konz. Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  und NaCl, die auf 1 l 120 g Cu als  $\text{CuCl}_2$  enthält; solche Lsgn. entziehen den Erzen Cu, Fe, Ag, As, Pb, Bi; das  $\text{CuCl}_2$  geht dabei in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  über, wird bei der Fällung wieder regeneriert und dient zu neuen Laugungen; das Erz wird fein gemahlen in der Wärme ausgelaugt; die Entkupferung erfolgt in vertikalen Gefässen mit zwei durch Diaphragmen gebildeten Abtheilungen; die Anoden-Abtheilung enthält die C-Anode, die Kathoden sind Cu-Bleche; die Lsgn. fliessen an beiden vorbei, das freiwerdende Cl wird dabei vom  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen; der an der Kathode vorbeifliessende Strom wird stets Cu-ärmer, der Anodenstrom behält seinen Cu-Gehalt, derselbe ändert nur seine Chlorirungsstufe; die Fällung der anderen aus dem Erze ausgelaugten Metalle erfolgt durch  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Wedding, Stahl und Eisen 12. 312).

3. Gewinnung aus gerösteten Kiesen oder Kiesabbränden. In Rio Tinto in Spanien, Foldalen in Norwegen, Linz a. Rhein u. a. O. werden geröstete Kiese oder Abbrände solcher aus den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Fabriken entweder mit natürlichen, sauren Vitriollaugen oder mit schwacher HCl (2 bis 3° Bé.) in der Wärme gelaugt; die Cu-Lsgn. entweder mit aus  $\text{FeS}_2$  und Generatorgasen erzeugtem  $\text{H}_2\text{S}$  (Foldalen, B. H. Z. 1856. Nr. 25 bis 27; 1862. 129) oder mit Fe gefüllt. Ueber Laugung mit HCl vergl. Jezler (D. 217. 478), Cross und Wells (B. 1884. 293; Pat.); über Anwendung von saurer  $\text{MnCl}_2$ -Lsg. und Fällung mit CaS Wilson (Ch. N. 37. 65). Durch Behandlung von Kiesabbränden, in welchen das Cu als CuO, CuS und  $\text{CuSO}_4$  erhalten ist, werden durch Einwirkung von HCl und Luft am besten im Verhältnisse von 1 zu 4 bis 7 Mol. bei 400 bis 450° ca. 88% des enthaltenen Cu als in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., 10% als in angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. gewonnen; nur 2% Cu, die als CuS vorhanden, bleiben ungelöst; das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Abbrände bleibt unter den angegebenen Bedingungen unangegriffen zurück (Blattner



und Kestner, Ch. Z. 17. 466). Weitaus das gebräuchlichste Verfahren ist das der chlorirenden Röstung mit NaCl. Die Kiesabbrände, die sicher mehr S, als zur Bindung des Cu erforderlich ist, enthalten müssen, werden mit 10 bis 20% NaCl gemischt geglüht; dabei können zum Theil flüchtige Cu-Verbindungen entstehen und in einem Kondensator aufgefangen werden (Henderson, D. Ind.-Ztg. 1868. 156) oder es entsteht zuerst  $\text{CuSO}_4$ , das sich mit NaCl zu  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  umsetzt; durch Laugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas HCl (aus den Röstgasen) wird alles  $\text{CuCl}_2$  gelöst, mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und das CuS verhüttet; das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltige Filtr. wird mit C gemengt geglüht, dabei  $\text{Na}_2\text{S}$ , und aus diesem durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  der zur Fällung gebrauchte  $\text{H}_2\text{S}$  dargestellt; das nebenher entstehende  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird verwerthet (Lunge, D. 204. 288). Ueber gleichzeitige Gewinnung von Cu und Ag aus Kiesabbränden von Rio Tinto, Tharsis, San Domingo vergl. Gibb (Ch. N. 31. 165) und Lunge (l. c. 31. 177); ferner Odling (Mon. scient. [3] 7. 1209). Statt der Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  kann aus  $\text{CuCl}_2$ - und  $\text{CuSO}_4$ -haltigen Laugen, nach Zusatz von NaCl, durch  $\text{SO}_2$  auch Fällung als  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  erfolgen, indem aus  $\text{CuCl}_2$  durch  $\text{SO}_2$  fast alles Cu als  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl, aus  $\text{CuCl}_2 + \text{CuSO}_4$ , ebenso neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  erhalten wird; ferner aus durch Stehen an der Luft aus  $\text{CuCl}_2$  gebildetem Oxychlorid durch  $\text{SO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  entsteht; dabei bleibt etwa vorhandenes AgCl in solchen Flüss. ebenso ungelöst wie Au und  $\text{PbSO}_4$  und kann deren Trennung nach bekannten Methoden aus dem unlösl. Rückstande erfolgen. Das gefällte  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  wird mit Fe zersetzt oder mit CaO in  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwandelt, das weiterhin in den Schmelzprozess eingeführt wird (Sterry Hunt, Ch. C. 1882. 684). Für die Verarbeitung mittelst chlorirender Röstung eignen sich nur Erze, die arm an As, Sb, Zn, Pb und CaO sind, gut; viel S im Erz ist durch Vor-röstung zu entfernen; die NaCl-Menge soll sicher das Dreifache des S und das Einundeinhalbfache des Cu betragen (Flechner, D. 264. 617). Durch Rösten geschwefelter Erze mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  können  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NaHSO}_4$  erhalten werden; in höherer T. zerfällt letzteres, gibt die zur Bildung weiterer Mengen Sulfate aus Sulfiden erforderliche  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ebenso zerfällt das  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$ , so dass schliesslich in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhalten werden. Durch Krystallisation können aus dieser Lsg. 80%  $\text{CuSO}_4$ , der Rest als CuO gewonnen und dieses verschmolzen werden (Monnier, D. 206. 331). Durch Rösten des gemahlenen Erzes mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei schwacher Rothglut, bis das erst gebildete  $\text{FeSO}_4$  zersetzt ist, bleiben  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  unverändert, und können durch Auslaugen in der Wärme in Lsg. gebracht werden; hierauf Fällung des Ag durch Cement-Cu, Eindampfen der Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Kohle und Glühen, wobei Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebildet und durch Waschen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrennt werden, Raffination des Cu in gewöhnlicher Weise; Verlust an Cu soll 5% nicht übersteigen (Monnier, D. 255. 281). Zur Vorbereitung armer Erze für die Laugung ist auch das Brennen von aus Erz und Kalk hergestellten Steinen empfohlen worden (Wilkes, Ch. N. 31. 168).

4. Abscheidung des Cu durch Elektrolyse. Zur Ausscheidung des Cu aus  $\text{CuSO}_4$ -haltigen Lsgn. ist gegenwärtig an vielen Orten die Elektrolyse in Anwendung. As, Sb, Bi, Sn, Fe werden, wenn sie in zu grosser Menge vorhanden sind oder wenn die Spannung zu gross



wird, gleichzeitig mit dem Cu gefällt. Um dies zu verhindern, lässt man die Lsg. durch eine Reihe von Zellen gehen, in deren einer die Elektroden nur ein Drittel der Grösse der in den anderen haben, wodurch in Folge der grossen Spannung in dieser Zelle die Fällung der fremden Metalle eintritt und die in die anderen Zellen fliessende Flüss. normale Zusammensetzung erhält (Parker, E.P. 12898; Ch. Soc. Ind. 11. 43). Bei der Verarbeitung von Ag-haltigem Cu wird durch Elektrolyse stets etwas Sb mitgefällt; seine Menge ist abhängig von dem Gehalte der Lsg. an Sb, der Spannung und der Stromdichte (Hampe, Ch. Z. 16. 417).

III. Kupfergewinnung im Kleinen. Durch Reduktion von reinem CuO in einem Strome von gut gereinigtem H. Das CuO von entsprechender Reinheit kann durch wiederholtes Krystallisiren von CuSO<sub>4</sub> erst aus verd. HNO<sub>3</sub>, dann H<sub>2</sub>O, Fällung von Cu durch Elektrolyse, Ueberführen des Cu in Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Zerlegen des letzteren in Glühhitze erhalten werden (Erdmann und Marchand, J. pr. 31. 385). Durch Elektrolyse einer Lsg. von reinem CuSO<sub>4</sub> unter Anwendung von Pt-Elektroden; aus der angesäuerten Lsg. von unreinem CuSO<sub>4</sub> werden, so lange noch viel Cu in Lsg. ist, fremde Metalle wie Fe, Zn u. s. w. nicht gefällt (Millon und Commaille, C. r. 56. 1249). Vergl. oben unter Gewinnung von Cu durch Elektrolyse. Bi kann vor der Elektrolyse durch vorsichtigen Zusatz von KOH mit dem sich zuerst ausscheidenden basischen Sulfate entfernt werden (Hampe, Z. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen 1875. 21, 22). Durch Oxydation von unreinem Cu und Ausziehen des CuO mit Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure soll die Beseitigung von As und Sb gelingen (Vivian, P. Bl. 12. 794; D.R.P. Nr. 58135). Die Abscheidung von Cu erfolgt nicht nur aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder HNO<sub>3</sub>-haltigen Lsgn., sondern auch aus NH<sub>3</sub>-haltigen auf Zusatz von KNO<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub> (Rüdorff, B. 21. 3050). Am besten eignen sich Accumulatoren wegen der sehr konstanten Ströme; die Fällung ist viel schöner als bei Anwendung von Elementen oder direkten Maschinenströmen (Classen und Schelle, B. 21. 2892). Aus Cu-Salzlsgn. wird kryst. Cu erhalten: 1. durch längeres Verweilen der Lsgn. in Holzgefässen (Wagner, Schw. 47. 325); dabei setzt es sich in dichten duktilen Platten ab (Clement, A. ch. 47. 440; Bischof, P. A. 3. 195). — 2. Durch Reduktion von CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mit P bei gewöhnlicher T. und monatelanger Einwirkung wurden isolirte Octaëder erhalten (Wöhler, A. 79. 126); auch durch Einwirkung von P auf CuO unter H<sub>2</sub>O einmal beobachtet (Wicke, A. 82. 145). Aus NH<sub>3</sub>-haltigen Lsgn. scheidet P beim Kochen einen vorwiegend aus Cu neben geringen Mengen von Cu<sub>2</sub>O bestehenden Niederschlag, der kein Phosphid enthält, ab (Oppenheim, B. 1872. 979). — 3. Durch Sättigen von nicht zu konz. Lsg. von CuSO<sub>4</sub> mit SO<sub>2</sub> und Aufkochen, bis die zuerst grüne Flüss. wieder blau geworden und die SO<sub>2</sub> verjagt ist, entstehen blassrothe mikroskopische Octaëder und sechseckige Tafeln (Wöhler, A. 79. 127; Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 28); ebenso beim Erhitzen von Kupferoxydoxydulsulfit mit H<sub>2</sub>O im geschlossenen Rohre auf 200° (Geitner, A. 29. 350). — 4. Es entsteht durch Einwirkung von Alkali auf eine Lsg. von FeSO<sub>4</sub> und CuSO<sub>4</sub> bei ca. 210°, wobei das intermediär entstehende Fe(OH)<sub>2</sub> reduzierend wirkt. — 5. aus CuSO<sub>4</sub>-Lsg. durch fein vertheiltes metallisches Cu bei 200°

(Wibel, Reduktion von Cu-Salzen; Hamburg 1864. 13). — 6. Aus konz.  $\text{CuSO}_4$ -, besser  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch Eintauchen von blankem Cu-Blech, wobei zuerst  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kryst., dann glänzende Kryst. von Cu sich abscheiden (Hiller, A. 85. 253; Mallet, Sill. [2] 30. 253). — 7. Wird eine durch ein Diaphragma unten geschlossene, mit konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  gefüllte Röhre in verd. Lsg. von NaCl eingetaucht, in die Cu-Lsg. ein Streifen dünnes Cu-Blech, in die NaCl-Lsg. eine durch einen Cu-Draht damit verbundene Zn-Platte eingeführt, so treten schon nach wenigen Stunden auf letzterer kubische Kryst. auf, die sich allmählich vergrössern und mit den natürlichen in jeder Hinsicht übereinstimmen (Warren, Ch. N. 57. 184); einfacher noch, jedoch langsamer, werden schöne Kryst. durch Eintauchen eines mit Asbestpapier umwickelten Zn-Stabes in  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. erhalten (Warren, Ch. N. 61. 183); die schönsten Kryst. werden erhalten, wenn ein Zn-Stab direkt in eine Lsg. von 20 bis 40 g  $\text{CuSO}_4$  in 400 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 700 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebracht wird; selbe erreichen oft 10 mm Länge, sind spektroskopisch frei von Zn, mitunter etwas S-haltig. Noch besser eignet sich eine Lsg. von 140 g  $\text{CuCl}_2$  in 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 40 ccm  $\text{HCl}$ ; die Kryst. sind dann völlig rein (Duncan, Ch. N. 61. 308). — 8. Wurde von Jörgensen (Gmelin-Kraut 3. 588) in Meidinger-Elementen nach langem Gebrauche beobachtet; Nebel (Repert. Phys. 25. 187) erhielt mit sechs derartigen Elementen noch schönere Kryst. als nach der Methode von Warren. Ueber Bildung und Darstellung von Mooskupfer, pulverigem und allotropem Cu siehe unten.

Eigenschaften. a) Kryst. Cu: Natürliches, gediegenes Cu kryst. in Formen des regulären Systems; oft auch Zwillinge; in Pseudomorphosen nach Rothkupfererz (Seligmann, J. Min. 1890. I. 206), auch nach Aragonit; häufig in gestrickten Formen, deren Aeste sich unter  $60^\circ$  schneiden (Rose, Reise nach dem Ural. Berlin 1831); doch auch derb, ohne deutliche Spaltbarkeit. Ueber kryst. Cu als Hüttenprodukt siehe bei Hausmann (J. 1850. 26), Cotta (J. Min. 1850. 432), Sandberger (J. 1851. 751), Kerl (Handb. Hüttenkunde 1. 220; Oberharzer Hüttenprozesse 117), Gurlt (Pyrogene künstl. Min. Freiberg 1857. 11). Das aus Lsgn. kryst. abgeschiedene Cu (siehe oben) gleicht dem natürlichen völlig; über Formen künstlicher Kryst. siehe Brown (Sill. [5] 32. 377). Farbe des reinen Metalls rosenroth;  $\text{Cu}_2\text{O}$ -haltiges Cu ist kupferroth. Hartes, elastisches, zähes Metall; seine Festigkeit und Zähigkeit sind abhängig von dem Gehalt an fremden Elementen; vergl. darüber bei Legirungen des Cu. Metalle als solche verändern die Eigenschaften des Cu mehr, als wenn sie in Form von Oxyden beigemischt sind. Nach Versuchen von Hampe (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen 1875. 21, 22) verursacht  $\text{Cu}_2\text{O}$  mehr Kalt- als Rothbruch, wobei weniger als 0,25% O = 2,25%  $\text{Cu}_2\text{O}$  die Eigenschaften kaum ändert, indess bei einem Gehalte von 0,26% O aufwärts die Dehnbarkeit zwar merklich abnimmt, das Metall aber noch brauchbar ist; bei 0,75% O = 6,7%  $\text{Cu}_2\text{O}$  tritt deutlicher Rothbruch ein. S als  $\text{Cu}_2\text{S}$  veranlasst Kaltbruch; bei 0,05% S ist das Cu noch dehnbarer als gewöhnliches Raffinadekupfer, bei 0,25% S noch ziemlich dehnbar, bei 0,5% S stark kaltbrüchig. Te macht besonders beim Walzen rissig; in Schwarzkupfer wurden 0,093 bis 0,097%, in raffinirtem 0,083% ge-



funden (Egleston, D. 250. 79, 123). As als  $(\text{Cu}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8$  bewirkt Kalt- und Rothbruch; dabei ist 0,1% As = 0,4% des Salzes ohne schlechten Einfluss; 0,55% As = 2,0% des Salzes machen stark kaltbrüchig und hart, auch etwas rothbrüchig; durch Reduktion des Salzes wird das Cu wieder zähe, da erst 1% As Rothbruch, jedoch keinen Kaltbruch hervorruft. Sb wirkt ähnlich, jedoch schwächer als As. Pb und seine Oxyde schädigen bei weniger als 0,15% Pb nicht, 0,3% macht schwach, 0,4% und mehr stark rothbrüchig; mehr als 0,45% Pb findet sich nicht in Cu, da alsdann Trennung in verschiedene Legirungen eintritt. Bi veranlasst schon bei 0,02% Rothbruch, bei mehr auch Kaltbruch:  $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_8$  wirkt weniger schädlich, da Sb die Wirkung des Bi verringert; erst bei 0,7% = 0,19% Bi tritt Kalt- und Rothbruch ein (Hampe l. c.). Nach Stahl (D. 262. 272) wirken ca. 0,25% Pb, 0,4% As, auch kleine Mengen von P, jedes Element für sich, auf Zähigkeit und Dichtigkeit des Cu geradezu günstig ein. Nach Roberts-Austen (Ch. Z. 17. 611) beeinflusst ein Gehalt von 0,5% As die Festigkeit entgegen den Angaben Hampe's nicht; ein Gehalt an Bi dagegen erniedrigt die Festigkeit ganz erheblich. Cu lässt sich zu sehr feinen Blättchen, reines bis zu 0,0026 mm Dicke (Hampe l. c.) strecken; lässt in solcher Form grünes Licht durch; nach Braun (J. 1867. 302) blaues, nach Bischoff (Das Kupfer. Berlin 1865) röthlichviolettes. Cu lässt sich zu sehr feinem Drahte ziehen; dabei wird es vorübergehend spröde, durch Ausglühen wieder dehnbar. Die Cu-Bleche besitzen bis 0,3 mm Dicke herab krystallin. Struktur, welche bei Anwendung derselben als + Elektroden in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zum Vorschein kommt; dünnere Bleche zeigen solche erst nach Erhitzen bis zum beginnenden Glühen (Kalischer, B. 1882. 702). Gehämmertes, wie im H reduziertes Cu zeigen beim Lösen in  $(\text{NH}_3)_4\text{CuCl}_2$  gleich grosse Wärmeentwicklung, sind somit im Aggregatzustand nicht verschieden (Osmond, C. r. 100. 1228).

Kapillaritätskonstante für Cu in fester Form  $f = \alpha \cdot 2r\pi + \beta r^2\pi$  in Grammen für Drähte von r in Millimètern ist für hart gezogenes Cu  $\alpha = 2388$  g, für ausgeglühtes Cu  $\alpha = 0$  (Quincke, P. A. 134. 356).

SG. des natürlichen kryst. Cu 8,94, des elektrolytisch gefällten 8,914, des geschmolzenen 8,921, des ungeglühten Drahtes 8,939 bis 8,949, des geglühten Drahtes 8,930, des gehämmerten Drahtes 8,951, von gewalztem und sodann gehämmertem Blech 8,952 (Marchand und Scheerer, J. pr. 97. 193). Durch H reduziertes Cu hat 8,367 bis 8,416 (Playfair und Joule), in einer Leuchtgasatm. gegossenes 8,95 (Dick), galvanisch abgeschiedenes 8,952, nach dem Hämmern 8,958 (Schröder). Durch Erhitzen im Holzkohlenstaub und Abschrecken wird es weniger dicht; SG. geht von 8,921 auf 8,781 herab in Folge von Poröswerden durch Reduktion von CuO; durch mechanische Bearbeitung nach dem Glühen wird es dichter (Riche, A. ch. [4] 30. 351). Nach Hampe (l. c.) ist SG. bei 17° 8,9565, auf 0° und luftleeren Raum und  $\text{H}_2\text{O}$  von 4° bezogen 8,945. Durch Schmelzen im H-Strome wird Cu blasig, das SG. geringer, durch Schmelzen im  $\text{CO}_2$ -Strome wird es dichter. Nach dem Schmelzen unter einer Schichte von NaCl, wodurch Absorption von Gasen verhindert wird, wird SG. 8,921 gefunden; dasselbe geht durch Zusammendrücken unter 300000 Pfund empor auf 8,930, was von dem Verschwinden kleiner Blasen herrührt (Marchand und Scheerer l. c.). Aeltere Angaben über SG. von geschmolzenem, gehämmertem Cu siehe in Gmelin-Kraut 3. 589.



Das SG. des flüss. Cu ist bei gleicher T. grösser als das des festen; letzteres steigt in flüss. eingetaucht auf die Oberfläche (Nies und Winkelmann, P. A. [2] 13. 43); mit dem Onkosimeter bestimmt im festen Zustande 8,8, im flüss. 8,217 (Roberts und Wrightson, P. A. [2] Beibl. 5. 817).

Wärmeausdehnung. Der lineare Ausdehnungskoeffizient bei 40° ist für gediegenes Cu vom Lake Superior 0,00001690, für künstliches 0,00001678; der Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten für 1° in Hundertmilliontel für gediegenes Cu 1,83, für künstliches 2,05; die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis 100° für gediegenes Cu 0,001708, für künstliches 0,001698 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Die Ausdehnungswärme  $\alpha = 0,0000951$ ;  $\beta = 0,0000515$ ;  $\gamma = 8,936$ ;  $\epsilon = 0,0949$ ;  $\lambda = 1,446$  (Buff, P. A. 145. 626).

S. 1207° (Guyton-Morveau), 1330° (Riemsdyk, Ch. N. 20. 32), 1398° (Daniell), 1000° Quincke (P. A. 138. 141); die kalorimetrische Bestimmung ergab 1054° (Violle, C. r. 89. 702), 1100° (Ledebur, P. A. [2] Beibl. 5. 650); schmilzt leichter als Au, schwieriger als Ag; in flüss. Zustande blaugrün; unmittelbar vor dem Schmelzen spröde (Bischoff); dehnt sich beim Erstarren aus; Cu<sub>2</sub>O-haltiges ist leichter schmelzbar als reines Cu; wird aber nicht so dünnflüss. und erstarrt langsamer; bei viel Cu<sub>2</sub>O-Gehalt tritt beim Erstarren keine Ausdehnung ein, ebenso in Folge eines Gehaltes an K, Zn, Pb (Karsten). Die Schmelzwärme  $W_1 = 165$  (Ledebur l. c.). Die spez. Wärme ist abweichend von anderen Metallen in niedriger und hoher T. gleich gross (Pionchon, C. r. 102. 675). Die T.-Koeffizienten für 0 bis -58,22° 0,00418, für -68,65 bis -101,30° 0,00426, für -113,08 bis -122,82° 0,00424 (Cailletet und Bouty, C. r. 100. 1188). Die Leitungsfähigkeit für Wärme bei 15° K = 41,52 (Kirchhoff und Hansemann, P. A. [2] 13. 406); nach anderen Einheiten  $K_0 = 0,7198$ ,  $K_{100} = 0,7226$  (Lorenz, P. A. [2] 13. 422, 582); bei 17,5° für Cu = 104,7, wenn Ag = 100 (Poloni, P. A. [2] Beibl. 7. 34). Ueber Reflexion polarisirter Wärmestrahlen vergl. Knoblauch (P. A. [2] 10. 654); über Wärmeausstrahlung von polirtem und geschwärztem Cu vergl. M'Farlane (Proc. R. Soc. 20. 90).

In Weissglut, auch durch die von 600 Bunsen'schen Elementen hervorgebrachte T. im H-Strome flüchtig (Despretz, C. r. 48. 362); kommt im Knallgasgebläse ins Kochen. Nach Riemsdyk (Ch. N. 20. 32) in Tn. weit über dem S. nicht merklich flüchtig; nach Roskell (Ch. N. 33. 77) auch bei Abwesenheit von NaCl oder anderer Salze selbst bei Schmelz-T. bemerkbar flüchtig. Durch einen von einer Dynamomaschine gelieferten Strom von 250 bis 300 Ampères können 350 g Cu unter Kohlenstaub geschmolzen fast völlig verdampft werden (Siemens und Huntington, Ch. N. 46. 163).

Ueber das Spectrum des Cu siehe bei Schuster (Proc. R. Soc. 31. 337) und Ciamician (A. W. 76. 2. Abth. 499); über das ultraviolette Spectrum Hartley (Soc. 41. 84); über Umkehrung der Spectrallinie  $\lambda = 510$  (Milliontelmillimeter) im Grünen bei Cornu (C. r. 73. 332); über Absorption der verschiedenen Spectralfarben durch Cu-Salze, ihre Beziehungen zum AG. und der Affinität zum O bei Bailey (Soc. 37. 828); über Absorptionsspectren und das Verschwinden des ganzen



ultrarother Theils des Spectrums bei Becquerel (C. r. 96. 1215). Ueber Lichtbrechungsvermögen der Lsgn. von Salzen vergl. Valson (C. r. 76. 224); über Einwirkung des Lichtes auf Cu-Verbindungen Eder (M. 6. 495).

Das Leitungsvermögen für Elektrizität  $\kappa_{15} = 24,04$  (Kirchhoff und Hanseemann, P. A. [2] 13. 406);  $\kappa_0 \cdot 10^5 = 45,74$ ,  $\kappa_{100} \cdot 10^5 = 33,82$  (Lorenz l. c. [2] 13. 422, 582); für Cu bei 18° 95,77, wenn  $\text{Ag} = 100$  (Poloni l. c. Beibl. 7. 34); für Cu gleich dem des Ag (Weiller, D. 253. 134). Bei den höchsten Kältegraden nimmt der Leitungswiderstand viel schneller ab als die absolute T., so dass der Werth 0 für den Widerstand noch lange vor dem absoluten Nullpunkte eintreten muss (Wróblewsky, P. A. [2] 26. 27). Für Cu-Draht sinkt der Leitungswiderstand bei wachsender Stromstärke anfangs, steigt dann aber über den Anfangswerth (Götz, P. A. [2] Beibl. 10. 709); in einem vertikal aufgehängten Cu-Drahte ist er etwas grösser, wenn der Strom aufwärts geht, als umgekehrt (Bidwell, Phil. Mag. [5] 23. 499). Ueber elektromotorische Kraft von Cu und Zn in Berührung mit schlechten Leitern, als Paraffin, Guttapercha u. s. w. vergl. Ayrton und Percy (Proc. R. Soc. 27. 219); für Cu in NaCl-Lsg. ergibt sich innerhalb 0 und 100° eine bedeutende und kontinuierliche Vermehrung derselben, bis 78° um 0,17 des Werthes bei 21°; die Verminderung derselben für Cu in  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. ist sehr bedeutend, bis 91° um 0,43 des Anfangswerthes bei 22°; für Cu in  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. bis 80° um 0,33 des Werthes bei 25° (Voller, P. A. 149. 394). Ueber Aenderung der elektromotorischen Kraft von Cu in  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. durch Belichten vergl. Pellat (C. r. 89. 227) und Hankel (J. 1877. 155). Ueber Beziehungen zwischen chemischer Affinität und elektromotorischer Kraft siehe bei Wright und Thompson (Phil. Mag. [5] 19. 1, 102, 197).

Grösse der Moleküle. Nach Versuchen über Kontaktelektrizität ist der Durchmesser nicht viel, wenn überhaupt kleiner, als  $\frac{1}{100000000}$  mm

(Thomsen, P. A. [2] Beibl. 8. 430); nach  $d = \sqrt{\frac{960400}{v}} - 44$ , worin  $v$  die relative Geschwindigkeit im molekularen Leitungsvermögen bedeutet, berechnet für 0,5 Cu in  $10^{-9}$  cm = 138 (Jäger, M. 8. 498).

b) Mooskupfer wird das in den Blasenräumen der bei der Darstellung des Cu im Grossen fallenden „Steine“ enthaltene Cu genannt, über dessen Bildung nur Vermuthungen vorliegen. Nach Plattner (vergl. Percy, Metallurgie, übertragen von Knapp, 1. 410) löst geschmolzener Kupferstein Cu auf, das bei raschem Abkühlen sich nicht ausscheidet, sondern dem Steine eine grauliche Farbe und feinkörnige Oberfläche gibt, während es bei langsamer Abkühlung in den Höhlungen zur Abscheidung kommt, indess der Stein seine normale blauschwarze Farbe zeigt; das Cu würde ein ähnliches Verhalten zeigen wie der im Roheisen enthaltene C. Nach Liversidge (Ch. N. 35. 68) soll die Entstehung dieser Art von Cu durch einen besonderen Krystallisationsvorgang, Crystallization by thermoreduction, bedingt sein; nach Hutchings (Ch. N. 35. 117, 186) kann nur durch feuchten H aus  $\text{Cu}_2\text{S}$  Cu abgeschieden werden, trockener H ist ohne Wirkung. Ueber Bildung von Mooskupfer vergl. auch Readwin (Ch. N. 35. 144, 186, 195) und Collins (l. c. 35. 154). Bildet eigenthümliche Anhäufungen faden-

förmiger Struktur; Stärke von den feinsten Fäden bis  $\frac{3}{16}$  engl. Zoll Durchmesser, Länge bis zu 5 Zoll; unter dem Mikroskop sind die Fäden mit Längslinien und Furchen versehen, erscheinen wie aus feineren Fasern bestehende Bündel, als ob sie mit Gewalt durch eine enge Oeffnung gepresst wären; Farbe auf demselben Stücke oft von Messinggelb bis Rubinroth; den Analysen zufolge sehr reines Cu, da 98,5 bis 99% Cu, 0,4 S, 0,5 bis 1% fremde Metalle (Napier) gefunden wurden.

c) Pulverförmiges Kupfer entsteht durch Reduktion von  $\text{CuCO}_3$  im H-Strome bei möglichst niedriger T. (Osann, P. A. 52. 406); durch Digestion von konz. säurefreier  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit Zn (Schiff, A. 118. 89). Nach Böttger (A. 39. 172) wird mit Zn gekocht, nach Entfärbung der Flüss. das Cu-Pulver mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgekocht, gewaschen, zwischen Papier ausgepresst, bei  $75^\circ$  oder im H-Strome getrocknet. Es entsteht ferner durch Reduktion eines Gemisches gleicher Vol. konz. HCl und ges.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit Zn-Blech und Vertheilen des gebildeten Cu-Schwammes durch Schütteln (Löw, N. J. Ph. 21. 340); durch Glühen von 5 Thln.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit 6 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Auswaschen (Wöhler und Liebig, P. A. 21. 582). Durch Zusatz von NaCl zu konz.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. erhaltenes  $\text{CuCl}_2$  wird nach dem Abgiessen vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Kupferfeile zu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  reduziert, dieses durch Kochen mit KOH oder NaOH in  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwandelt und durch siedende verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daraus Cu erhalten, das schnell zu waschen, abzupressen und zu trocknen ist (Wagner, J. 1857. 246). Durch Reduktion einer  $\text{NH}_3$ -haltigen Lsg. von CuO mit Traubenzucker und so viel KOH, dass ein bleibender Niederschlag entsteht, in Koch-T. und Auswaschen des Gefällten wird ebenfalls pulverförmiges Cu erhalten (Stolba, J. pr. 90. 463). Das nach letzter Methode bereitete Cu wird durch kochende HCl nicht angegriffen, hat auch wenig Neigung zur Oxydation (Stolba). Farbe dunkelroth, matt; das zarte Pulver schweisst nach dem Pressen durch Glühen zur dichten Masse zusammen. Ueber seine Fähigkeit, Gase zu absorbiren, siehe unter Verhalten.

d) Allotropes Kupfer. Durch Elektrolyse einer durch kurzes Kochen basisch gemachten 10%igen Kupferacetatlsg. mit zwei Bunsenschen oder drei Daniellschen Elementen und unter Verwendung einer —Pt-Elektrode und einer +Cu-Elektrode, die parallel auf 3 bis 4 cm Entfernung von einander gestellt sind, entsteht auf der der +Elektrode zugewendeten Seite des Pt eine Schicht von sogen. allotropem Cu, indess die andere Seite sich mit gewöhnlichem Cu überzieht. Farbe des allotropen Cu weniger roth als die von gewöhnlichem; ausserordentlich spröde, im Achatmörser zum feinsten Pulver zerreiblich; SG. ungefähr 8,0 bis 8,2, somit bedeutend niedriger als von gewöhnlichem; sehr oxydabel; vom Pt abgelöst irisirt es schon nach wenigen Minuten und wird schliesslich tiefblau; wird durch verd.  $\text{HNO}_3$  (1:10) zuerst blank, entwickelt weiterhin  $\text{N}_2\text{O}$  und bedeckt sich mit einem schwarzen Ueberzug; durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es in gewöhnliches Cu verwandelt; es enthält keinen H, auch kein Kupferhydrür (Schützenberger, C. r. 86. 1265). Nach Wiedemann (P. A. [2] 6. 81) besteht das sogen. allotrope Cu aus einer dem elektrolytischen Gesetze entsprechenden Menge von Cu und bis 35% CuO, was Schützenberger (Bl. [2] 31. 291) für unrichtig erklärt, da die Umwandlung



in gewöhnliches Cu beim Aufbewahren oder Erwärmen ohne Gewichtsveränderung sich vollzieht.

Atomgewicht wurde durch Reduktion von auf nassem Wege bereitetem CuO mit H zu 63,31, wenn O = 16, gefunden (Berzelius, P. A. S. 182); auf gleichem Wege aus durch Glühen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bereitetem CuO 63,46 (Erdmann und Marchand, J. pr. 31. 385; 37. 65); auf demselben Wege 63,13 (Millon und Commaille, C. r. 57. 147); 63,3296 (Hampe, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen in Preussen 1875. 21, 22); 63,172 (Hampe, Fr. 1877. 459); nach den vertrauenswerthesten Bestimmungen neu berechnet zu 63,173 für H = 1, zu 63,318 für O = 16 (Clarke, Phil. Mag. [5] 12. 101); durch Ueberführen von künstlichem Atacamit  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} + 1,5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{CuSO}_4$  und Calciniren desselben zu CuO für S = 32,074 Cu = 63,458, für S = 32 Cu = 63,468 (Baubigny, C. r. 47. 854, 906, 951, 1369); durch Bestimmung des elektrolytischen Aeq. bei Anwendung von Stromstärken von mehr als 0,25 Ampère ergibt sich das Verhältniss zu Ag = 3,39983, somit fast ganz gleich 3,408, dem doppelten Quotienten von Ag. 107,66 für Ag und 63,18 für Cu (Shaw, Phil. Mag. [5] 23. 138; Beach, Phil. Mag. [5] 36. 384); durch Bestimmung der Ag-Menge, die durch Cu aus einer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  bei T. unter  $0^\circ$  gefällt wird, wurde gefunden Cu = 63,450 mit einem Fehler von  $\pm 0,0006$ , wenn Ag = 107,675 (Richards, Ch. N. 58. 55); durch Elektrolyse von ganz reiner Lsg. von  $\text{CuBr}_2$  und Bestimmung des Cu wie auch des Br mit  $\text{AgNO}_3$ , auf Br = 80,007 bezogen, wurde gefunden Cu = 63,648, auf Ag = 108,0 bezogen, Cu = 63,643, im Mittel somit 63,645 mit einer Maximalabweichung von  $\pm 0,018$  (Richards, Ch. N. 63. 20, 34, 43). Durch Elektrolyse von entwässertem  $\text{CuSO}_4$  wurde Cu, die frei gewordene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Füllen als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt und unter Anwendung von O = 16, Ba = 137,10, S = 32,06 berechnet sich das Mittel von vielen Versuchen zu 63,605 (Richards, Z. anorg. Ch. 1. 150). Das selbst durch anhaltendes Glühen dargestellte CuO enthält noch 0,006 bis 0,088% N (Richards, Z. anorg. Ch. 1. 187), wahrscheinlich herrührend von der Zersetzung der  $\text{NO}_3$ -Gruppe, und kann das Gas wegen starker Sinterung der Oberfläche nicht entweichen (Richards und Rogers, Ch. N. 68. 240, 250). Da dies bei Bestimmung des AG. durch Reduktion mit H noch bemerklich ist, so ist an den früheren Bestimmungen eine Korrektur anzubringen, und rechnet sich nunmehr der Mittelwerth für Cu = 63,604, wenn O = 16, Cu = 63,44, wenn O = 15,96, Cu = 63,09, wenn O = 15,87 (Richards l. c.). Hinrichs (Ch. N. 68. 171; Z. anorg. Ch. 5. 293) hält die Bestimmungen von Richards wegen willkürlicher Weglassung gewisser Werthe für unrichtig, den aus dem elektrolytischen Aeq. Cu:  $2\text{Ag} = 3,402$  nach Shaw, Rayleigh und Gray, sowie durch seine Berechnung nach der Grenzmethode (C. r. 116. 695, 753) sich ergebenden Werth von 63,5 für den richtigsten. Meyer und Seubert (Atomgewichte 1883) berechneten das AG. zu 63,18.

Die Werthigkeit wird für das Atom in den Oxydverbindungen, wie für das Mol. in den Oxydulverbindungen, in denen zwei mit einer Affinität unter einander gebundene At. angenommen werden, gleich 2 gesetzt (vergl. Traube, B. 1886. 1117).

H wird in Glühhitze von Cu absorbirt, und zwar von Cu-Draht 0,306 Vol., von Cu-Schwamm 0,6 Vol. (Graham, Phil. Mag. [4] 32.



503); durch Reduktion von CuO im H-Strome bei voller Glut wird nur dann merklich H fixirt, wenn das gebildete Cu in der H-Atm. erkaltet; wird jedoch nach beendeter Reduktion noch in voller Glühhitze CO<sub>2</sub> übergeleitet, so wird der H völlig verdrängt; neuer Cu-Draht vermag mehr H zu binden als öfters gebrauchter (Thudichum und Hacke, Soc. 1876. 2. 251); galvanisch gefälltes Cu absorbiert bei 0° und 760 mm sein 4,4faches Vol.; das Gasgemisch besteht aus 77,3 H, 8,4 CO, 11,1 CO<sub>2</sub> und 3,2 Wasserdampf (Lenz, J. pr. 108. 438). Nach Soret (C. r. 107. 733) enthalten alle elektrolytisch gefällten Niederschläge von Cu, die von schmutziger, mehr oder weniger brauner bis schwarzer Farbe sind, Gas; die Hauptmenge desselben ist H, ausserdem etwas CO<sub>2</sub> und Spuren von CO; die Gase sind nur occludirt, nicht chemisch gebunden; nach weiteren Untersuchungen Soret's (C. r. 108. 1298) vermindert sich die Menge der occludirten Gase mit der Dauer der Elektrolyse, auch mit dem Steigen der T.; sie wächst mit steigendem Gehalte an Säure im Elektrolyt; in beiden Fällen werden Cu-Platten von geringerer Zerbrechlichkeit erhalten, als sonst; die Zerbrechlichkeit des Cu hängt vom CO<sub>2</sub>-Gehalt ab; aus sauren Bädern wird vornehmlich H, aus neutralen der Hauptsache nach CO<sub>2</sub> aufgenommen. Die Occlusion von 1 Vol. Cu beträgt 4,78 bis 4,81 Vol. H (Neumann und Streintz, M. 12. 642); in mit H reducirtem und in CO<sub>2</sub> erkaltetem Cu ist dieselbe bei schwachem Erhitzen nicht sehr bemerklich, da bei dieser T. nur wenig Gas abgegeben wird (Neumann, M. 13. 40).

O und ebenso Luft sind auf kompaktes Cu bei gewöhnlicher T. bei Ab- oder Anwesenheit von Wasserdampf ohne Wirkung; in höherer T. läuft es gelb, dann violett an, überzieht sich mit einer schwarzen Kruste, die nach aussen zu aus CuO, nach innen aus Cu<sub>2</sub>O besteht, beim Erkalten abspringt, sogen. Kupferhammerschlag. Feinvertheiltes Cu verbrennt an der Luft noch weit unter Glühhitze zu CuO; im H-Strome unter Glühhitze reducirtes Cu geht an der Luft durch seine ganze Masse in Cu<sub>2</sub>O über, in Glühhitze reducirtes ist luftbeständig (Berzelius, A. 61. 1). In Weissglut verbrennt geschmolzenes Cu mit hellgrünem Lichte zu CuO, Kupferblumen. Cu-Draht mit einer Mischung gleicher Vol. ges. Lsgn. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> benetzt, absorbiert O bei gewöhnlicher T. quantitativ; für CO enthaltende Gemenge ist diese Methode natürlich nicht geeignet (Hempel, Fr. 1881. 499). — Wasserdampf wird in Weissglut nur langsam unter Bildung von H und CuO zersetzt (Regnault, A. ch. 62. 364); behufs Kondensation durch Cu-Röhren geleiteter Wasserdampf gibt Cu-haltiges H<sub>2</sub>O (Chevreul, C. r. 77. 1137). In Folge seines Gehaltes an Salzen nimmt bei gewöhnlicher T. durch Cu-Röhren fliessendes H<sub>2</sub>O gleichfalls Metall auf; kurze Zeit nach Einrichtung einer Leitung enthielten 10000 Thle. H<sub>2</sub>O 0,072 Cu, nach 13 Jahren noch 0,008 Cu; beim Waschen wird Seife durch solches H<sub>2</sub>O sichtbar grünlich gefärbt (Reichardt, N. Rep. Ph. 22. 680). Nach Carnelley (Soc. 1876. 2. 1) ist die Wirkung von H<sub>2</sub>O auf Cu an sich sehr unbedeutend, wächst mit der Zeit und der Grösse der ausgesetzten Metallfläche, vermindert sich mit der Gegenwart elektropositiver Substanzen, auch mit dem Steigen der T.; von den Salzen wirken vor allem die NH<sub>4</sub>-Salze, von diesen NH<sub>4</sub>Cl am stärksten ein; bei den nichtflüchtigen Salzen ist die darin enthaltene Säure von entscheidender Bedeutung; die geringste



Wirkung haben Nitrates, dann Sulfate, Karbonate und Chloride; ausser der Zeit und der Grösse der Oberfläche ist noch die Konzentration von Einfluss; die Wirkung gemischter Lsgn. folgt keinen bestimmten Regeln. Nach Muir (Ch. N. 33. 102, 125, 145) löst  $\text{CO}_2$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  eine bemerkenswerthe Menge Cu; dieselbe wächst mit der Länge der Einwirkung und dem Drucke, unter dem das  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CO}_2$  ges. ist; Chloride und Nitrates erhöhen, Karbonate vermindern die Löslichkeit; grosse Mengen von Karbonaten heben die lösende Wirkung der anderen Salze fast ganz auf. Nach Rocques (Mon. scient. [3] 10. 911) wirkt reines  $\text{H}_2\text{O}$ , auch Salzlsgn. nur langsam ein; die Gegenwart von  $\text{NH}_3$ , auch N-haltiger organischer Substanzen befördert sie; an der Berührungsstelle von Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  ist sie am stärksten. Nach Wagner (D. 221. 259) geben Cu-Bleche an  $\text{H}_2\text{O}$  resp. verd. Salzlsgn. ab:

an $\text{H}_2\text{O}$ dest. lufthaltig . . . . .	Spuren
an $\text{H}_2\text{O}$ dest. luft- und $\text{CO}_2$ -haltig . . . . .	nachweisbar
an KCl und NaCl 0,5 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	0
an KCl und NaCl 0,5 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ luft- und $\text{CO}_2$ -haltig . . . . .	nachweisbar
an $\text{NH}_4\text{Cl}$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	"
an $\text{NH}_4\text{Cl}$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ luft- und $\text{CO}_2$ -haltig . . . . .	"
an $\text{MgCl}_2$ 0,83 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	0
an $\text{MgCl}_2$ 0,83 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ luft- und $\text{CO}_2$ -haltig . . . . .	nachweisbar
an $\text{K}_2\text{SO}_4$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	0
an $\text{K}_2\text{SO}_4$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ luft- und $\text{CO}_2$ -haltig . . . . .	nachweisbar
an $\text{KNO}_3$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	0
an $\text{KNO}_3$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ luft- und $\text{CO}_2$ -haltig . . . . .	nachweisbar
an $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1,00 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	0
an NaOH 0,923 auf 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$ lufthaltig . . . . .	0
an Kalkwasser lufthaltig . . . . .	0

Wird Cu oberflächlich mit einer Schicht von CuS versehen, so wirkt selbst dest.  $\text{H}_2\text{O}$  nicht nur nicht schwächer, sondern bei Luftzutritt sogar energischer ein; Salzlsgn. wirken schwächer (Shaw und Carnelley, Soc. 1877. 1, 642). Von Meerwasser wird Cu ziemlich energisch angegriffen; nach Watson (Ch. N. 35. 192) enthält 1 Gallone = 70.000 grains Meerwasser nach 4 Tagen 0,28625, nach 7 Tagen 0,12250, nach 14 Tagen 0,10500, nach 32 Tagen 0,10500 grains Cu; im entstehenden Niederschlage sind beziehungsweise 7,00, 11,20, 12,60 und 12,95 grains Cu enthalten; das Maximum der Wirkung ist bald erreicht, da durch Bildung einer schwerlöst. grünen Verbindung dieselbe bald aufhört. Nach Tilden (Ch. Soc. Ind. 5. 84) ist die Korrosion von reinem Cu stärker als bei Messing; beim Kontakt mit anderen Metallen erfolgt Bildung von Grübchen; die Zerstörung ist am stärksten, wenn die Oberfläche des Metalls öfters mit Meerwasser befeuchtet, dann an der Luft getrocknet wird; möglichst blank gehaltenes Cu wird weniger korrodirt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird durch Cu in  $\text{H}_2\text{O}$  und O zerlegt ohne Bildung von CuO (Traube, B. 1885. 1877).

In Cl-Gas verbrennt Cu schon bei gewöhnlicher T. zu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und CuCl<sub>2</sub> (Davy). HCl-Gas gibt mit erh. Cu farbloses  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Wöhler, A. 105. 360); die Einwirkung beginnt nach Rybalkin (Ж. 21. [1] 155) bei 92 bis 100° und ist bei 196 Stunden Dauer bei 100° vollständig; bis 230° nimmt die Zersetzung zu, von 230 bis 440° dagegen ab, da bei dieser T. die Wirkung des H auf  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  die Umkehr der Reaktion veranlasst. Wässrige HCl löst beim Kochen unter Entwicklung von H unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Odling, Soc. 9. 291); nach Vogel

(Schw. 32. 307) erfolgt keine Einwirkung; nach Löwe (Fr. 4. 361) wird kompaktes Cu von konz. HCl (SG. 1,12) in der Kälte nur spurenweise, in der Siedehitze erheblich, von verd. Säure auffallend schwächer angegriffen; vergl. Weltzien (A. 136. 109). Bei Zutritt der CO<sub>2</sub>-haltigen Luft wirkt Brackwasser, d. i. NaCl-haltiges H<sub>2</sub>O, nach folgenden Gleichungen ein:  $4\text{Cu} + 4\text{O} = 4\text{CuO}$ ;  $4\text{CuO} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Atakamit) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;  $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu} + 2\text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NaCl} + 3\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 3\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Atakamit) +  $2\text{CuCl}_2$ ;  $\text{CuCl}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Atakamit); das in der Erde begrabene Cu aus ältester Zeit wird in solcher Weise total zerstört, selbst die in den Museen aufbewahrten Kupferfunde unterliegen dieser Veränderung (Berthelot, C. r. 118. 764, 768). Br und J verhalten sich dem Cl ähnlich; siehe dort. Zu S hat Cu von allen Schwermetallen die grösste Verwandtschaft; dem Se gegenüber steht Ag jedoch voran (Orlowski, B. 1881. 2823). Aus FeS und Cu entsteht in einer CO<sub>2</sub>-Atm. schon unter Rothglut Cu<sub>2</sub>S, was möglicherweise auf eine Diffusion zurückzuführen ist (Colson, C. r. 93. 74). Aus in H<sub>2</sub>O lösl. Sulfiden bildet fein vertheiltes Cu in Spahn- oder Pulverform rasch Cu<sub>2</sub>S unter Entwicklung von H (Heumann, A. 173. 21; Priwoznik l. c. 110; hier auch Berichtigung früherer Versuche Priwoznik's, A. 164. 46). SO<sub>2</sub> wird von geschmolzenem Cu ebenso wie andere reduzierende Gase, CO und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, absorbiert; beim Erstarren entweichen dieselben theilweise und veranlassen die Erscheinung des Spratzens, theilweise bleiben sie eingeschlossen und machen das Cu blasig (Lucas, A. ch. 12. 402; auch Dick, Phil. Mag. [4] 11. 409; Matthiessen und Russel l. c. 23. 81); das beim Spratzen wahrnehmbare zischende Geräusch rührt vom Entweichen der Gase her (Marx, Schw. 55. 108). Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist auch bei Kochhitze ohne Wirkung (Vogel, Schw. 32. 301; auch Pickering, Soc. 33. 112). Durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgt nach Calvert und Johnson (Soc. [2] 4. 435) Einwirkung erst von 130° ab; Säure mit 1, resp. 2 Mol. H<sub>2</sub>O wirkt viel schwächer, solche mit 3 H<sub>2</sub>O fast nicht ein. Nach Pickering (l. c.) beginnt die Reaktion schon bei 19° und nimmt bei steigender T. rasch an Energie zu, so dass bei 19° 0,0003%, bei 108° 0,104%, bei 150° 2,31% in 1 Min., bei 220° 70,57% in 1/2 Min., bei 270° 100% Cu in wenigen Sekunden gelöst werden; dabei gehen zwei Reaktionen neben einander vor sich: I.  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die sich in a)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$  und b)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zerlegen lässt, und II.  $5\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , die lediglich durch die direkte Wirkung von Cu auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nicht durch die Wirkung des nascirenden H oder durch H<sub>2</sub>S bedingt ist. Unreines Cu wird rascher von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angegriffen als reines. Unter dem Einflusse des galvanischen Stromes wird Cu als +Elektrode rascher gelöst unter Bildung von mehr Cu<sub>2</sub>S, als wenn es die -Elektrode bildet, wobei mehr CuSO<sub>4</sub> entsteht (Pickering l. c.). Nach Lunge (D. 261. 131) ist die Einwirkung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 99,8% bei Luftabschluss sehr heftig. Beim Eintragen von Cu-Schwamm in rauchende H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tritt schwaches Aufbrausen, Schwarzfärbung des Cu durch Bildung von Cu<sub>2</sub>S ein, und die weitere Einwirkung geht nur langsam vor sich; aus dem schwarzen Ueberzuge auf dem Metalle löst H<sub>2</sub>O nur wenig CuSO<sub>4</sub>; die Bildung



des  $\text{Cu}_2\text{S}$  kann ausgedrückt werden durch:  $4\text{Cu} + \text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuSO}_4$  (Divers und Shimidzu, Soc. 47. 636).  $\text{NH}_3$  vermag  $\text{Cu}$  bei hinreichendem Luftzutritt zu Kupferoxydammoniak zu lösen (vergl. dieses); es kommt aber schon in der Kälte, rascher in der Wärme auch zur Oxydation des  $\text{NH}_3$  und Bildung von  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  (Kappel, A. P. [3] 20. 567). Aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  entwickelt  $\text{Cu}$ -Schwamm viel  $\text{NO}$ ; die tief dunkelgrüne Flüss. enthält kein  $\text{Cu}$ ; das  $\text{Cu}$  färbt sich grau mit einem Stiche ins Bläuliche, wahrscheinlich von  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2$  herrührend (Divers und Shimidzu, Soc. 47. 630).  $\text{HNO}_3$  löst  $\text{Cu}$  reichlich unter Bildung von  $\text{NO}$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; doch ist die Löslichkeit abhängig von der Anwesenheit von  $\text{HNO}_2$ . Wird  $\text{HNO}_3$  frei von  $\text{HNO}_2$  und SG. 1,1699 angewendet, so werden innerhalb 70 Min. nicht bestimmbare Spuren von  $\text{Cu}$  aufgenommen; wird die durch die erste Einwirkung gebildete  $\text{HNO}_2$  durch Harnstoff oder Durchleiten von Luft unschädlich gemacht, so findet keine Lsg. statt (Veley, Ch. N. 59. 303; vergl. auch Calvert und Johnson, Soc. [2] 4. 435).  $\text{H}_3\text{PO}_4$  löst fein vertheiltes  $\text{Cu}$  beim Schmelzen nur langsam und schwierig (Rose).  $\text{PCl}_5$  wirkt nach:  $2\text{Cu} + \text{PCl}_5 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{PCl}_3$ , bei Ueberschuss von  $\text{Cu}$  nach:  $9\text{Cu} + 2\text{PCl}_5 = 3\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cu}_3\text{P}_2$  (Goldschmidt, Ch. C. 1881. 489).  $\text{CH}_4$  wird beim Leiten über  $\text{Cu}$ , das nicht weit über S. erh. ist, gespalten, C wird abgeschieden, H wird absorbirt und entweicht beim Erstarren des  $\text{Cu}$ , wodurch dasselbe blasig wird;  $\text{CH}_4$  wird wahrscheinlich nicht als solches absorbirt (Hampe, Ch. Z. 17. 1692).  $\text{CO}_2$  veranlasst bei Zutritt von  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft schwarzgraue, dann blaugrüne Färbung des  $\text{Cu}$ , Kupferrost, auch Grünspan genannt (v. Bonsdorff, P. A. 42. 337); bei langer Einwirkung bildet sich nach aussen zu basisches Karbonat, Aëруго nobilis, Patina, nach innen zu krystallin.  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Nöggerath, Schw. 43. 129; Becquerel, A. ch. 51. 106).  $\text{CO}$ , auch ein aus Oxalsäure dargestelltes Gemenge von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  ist trocken ohne Wirkung auf schwammiges  $\text{Cu}$  (Bell, Ch. N. 23. 258, 267). Ueber Absorption von  $\text{CO}$  vergl. oben bei  $\text{SO}_2$ .  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  zusammen geben in Glühhitze  $\text{Cu}_2\text{S}$  und reichlich  $\text{CO}$ ;  $\text{CS}_2$  und  $\text{SO}_2$  noch unter Rothglut  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  neben  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Eilsart, Ch. N. 52. 183).  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  in Lsg. veranlassen Oxydation von  $\text{Cu}$ , besonders rasch durch gleichzeitige Berührung des Metalles mit Luft und Alkali (Payen, J. Ch. med. 9. 205);  $\text{Cu}$  mit konz. Alkalilsgn. benetzt wird schon in einigen Stunden braunschwarz, mit verd. langsamer, mit Lsg. von 1:300 in einigen Tagen; unter verd.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird es wenig, unter Kalkwasser nicht verändert (Vogel, J. pr. 14. 107); durch konz. Lsg. von  $\text{NaOH}$  erfolgt bei 15 bis 100° ziemlich energische Wirkung (Lunge, D. 261. 131). Schmelzendes  $\text{KOH}$  bildet bei Luftabschluss  $\text{Cu}_2\text{O}$ , bei Luftzutritt  $\text{CuO}$  (Chodnew, J. pr. 28. 217). Ueber Wirkung von Lsgn. von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  siehe oben bei  $\text{H}_2\text{O}$ ; über die von konz. Lsgn. bei Lunge (l. c.).  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , auch  $\text{Bi}$  und  $\text{Sn}$  fallen aus Lsgn. das Metall; aus schwach alkalischer oder neutraler Lsg. nimmt blankes  $\text{Zn}$  unter Vermehrung seines Gewichtes und Bildung einer gelbgefärbten Legirung, Messing,  $\text{Cu}$  auf, weiterhin geht es jedoch in Lsg. (Destrem, C. r. 106. 489). Durch Eintauchen einer  $\text{Cu}$ -Platte in  $\text{HCl}$ -Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bildet sich keine lichtempfindliche Schicht (Carlemann, J. 1854. 196), wohl aber durch Eintauchen in eine schwach verd. neutrale Lsg. von



$\text{CuCl}_2$ ; selbe ist wahrscheinlich  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Ag-, Mn-, Zn-haltiges Cu wird viel weniger lichtempfindlich als reines (Priwoznik, D. 221. 38). Fette Oele, Paraffinöl, Kasteröl, wenn rein, lösen am wenigsten; Spermacetöl, Robbenthran nur wenig, Leinsamenöl, auch andere Pflanzenöle wirken sehr bedeutend ein (Watson, Ch. N. 36. 200); sie sind fast ohne jede Wirkung (Macadam, Ph. J. Trans. [3] 8. 463); Mineralöle sind ohne Wirkung. Olivenöl und Talgöl wirken stark, Rüböl und Robbenthran am stärksten (Redwood, Ch. Soc. Ind. 5. 362). Essigsäure, auch viele andere organische Säuren lösen Cu bei Luftzutritt.

Physiologische Wirkung der Cu-Verbindungen. Dieselbe ist vom Magen und Darm aus viel unbedeutender als bei intravenöser oder subkutaner Einverleibung; die einzelnen Verbindungen sind wesentlich verschieden in ihrer giftigen Wirkung;  $\text{CuSO}_4$  wirkt weniger heftig als Acetat, ist aber nicht als ungefährlich anzusehen; erfolgt auf Darreichung von  $\text{CuSO}_4$  nicht rasches und ausgiebiges Erbrechen, so erliegen die Versuchsthiere doch; bei nüchternen Thieren sind die Vergiftungserscheinungen viel intensiver und andauernder; bei subakuten Vergiftungen tritt wie bei As, Sb, P u. s. w. Icterus ein (Feltz und Ritter, C. r. 84. 400, 506). Nach Versuchen von Galippe (C. r. 84. 404, 718), der früher die Giftigkeit der Cu-Verbindungen überhaupt bestritt, rufen grosse Dosen ausser heftigem Erbrechen keine anderen Symptome hervor; Dosen, die kein Erbrechen veranlassen, können Thieren täglich verabreicht werden, ohne dass selbe Schmerzäusserungen oder irgend welche Leiden zeigen; auch Menschen können Cu-haltige Nahrungsmittel durch längere Zeit ohne auffallende Symptome geniessen. Dem entgegen wurden von Decaisne (C. r. 84. 786) auch vom Darm aus Vergiftungserscheinungen bei Menschen beobachtet. Unlös. Kupferalbuminat kann ohne erhebliche Wirkung selbst in bedeutenden Mengen in den Magen gebracht werden; in überschüssigem Eiweiss gelöstes Albuminat ist jedoch von derselben heftigen Wirkung wie  $(\text{NH}_4)_2\text{CuSO}_4$ ; eine Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  in syrupdickem Glycerin wirkt bedeutend giftiger als eine Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem Glycerin; 0,0015 Cu in der Form von gelöstem Kupferalbuminat pro 1 kg Thier in die Blutbahn gebracht, wirken tödtlich; in den Magen eingebrachtes Cu-Salz kann nur dann giftig wirken, wenn es zur Resorption gelangt; die Hauptausscheidungswege sind Darm, Leber und Nieren (Feltz und Ritter, C. r. 85. 87). Jahrelanger Genuss von Nahrungsmitteln und Wein mit geringen Mengen von Cu verursachte Sestini und seiner Familie keine nachtheiligen Wirkungen; für Wein von Bedeutung wegen Benutzung des  $\text{CuSO}_4$  gegen Peronospora (Ann. di chim. e di farm. 7. 220). Nach Lehmann (VII. intern. Congr. f. Hyg. und Demogr. London; Ch. Z. 6. 285) wird die Giftigkeit zumeist überschätzt und können bis 0,2 Cu auf einmal mit einem reichlichen Mahle aufgenommen werden, ohne dass es bemerkt wird; bei der Speisebereitung können nur grüspanhaltige Gefässe, nicht aber reine Cu-Gefässe akute Vergiftung hervorrufen; vermeintliche Cu-Vergiftungen sind oft auf Ptomaine oder Toxalbumine zurückzuführen; chronische Cu-Vergiftungen existiren weder beim Menschen noch bei Thieren. In  $\text{NaHCO}_3$  gelöstes 2%iges Kupferalbuminat erwies sich vom Digestionstrakt aus beinahe ungiftig, da es zum Theil erbrochen, zum Theil durch Glykose



im Magen neutralisirt, zum Theil in der Leber aufgespeichert wurde; dagegen sehr giftig durch Einbringen in den Kreislauf; die Wirkung der Cu-Verbindungen äussert sich in paralytischen Zuständen und veranlasst schliesslich durch Hemmung der Athmung den Tod (Roger, *Rev. de Med.* 1887. 888; auch *Cbl. f. klin. Med.* 1888. 276). Kühe, die täglich 8 g  $\text{CuSO}_4$  erhielten, schieden nahezu alles Cu als CuS in den Exkrementen aus; Harn und Milch enthielten nur minimale, Blut etwas merklichere Mengen; eine Ablagerung von Cu findet in absteigender Menge in Leber, Pankreas, Nieren, Nerven und Muskeln statt (Mach, Biedermann's *Cbl.* 16. 862; auch *Ch. C.* 1888. 388). Für Mikroben sind 0,0620  $\text{CuCl}_2$  pro 1 l tödtlich (Richey, *C. r.* 97. 1004); tödtet in 5%iger Lsg. Choleraspirillen in 1 Stunde, in 2,5%iger Lsg. nach 2 Stunden;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  wirkt fast wie  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  wirkt am schwächsten; in der Wundbehandlung ist  $\text{CuCl}_2$  den anderen Salzen bei Weitem vorzuziehen (Green, *Z. f. Hyg.* 13. 494).

Nachweis des Cu siehe bei  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ .

Anwendung. Als solches zu Blechen, Röhren und Drähten, in der Form einer grossen Zahl von Legirungen (vergl. diese); zur Darstellung der weitaus grössten Zahl von Cu-Präparaten.

## Kupfer und Wasserstoff.

**Kupferwasserstoff**, Kupferhydrür  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  (?). Auf Zusatz von konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  zu einer Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und Erwärmen bis höchstens  $70^\circ$  erfolgt Grünfärbung der Flüss. und Ausscheidung eines gelben, allmählich rothbraun werdenden Niederschlages (Wurtz, *C. r.* 18. 102). Bildet sich auch durch Elektrolyse einer verd. angesäuerten Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  am — Pole (Poggendorff, *P. A.* 75. 337); siehe dagegen die Resultate von Soret (*C. r.* 107. 733; 108. 1298) bei in Cu occludirtem H; ferner aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NaHSO}_2$  oder  $\text{ZnH}_2(\text{SO}_4)_2$ ; mit Cu gemengt, wenn  $\text{CuSO}_4$  im Ueberschuss (Schützenberger, *C. r.* 69. 196). Aus mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzter Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  durch Zn (Schoor, *Arch. neerland.* 12. 96).

Eigenschaften. Rothbrauner Niederschlag, der bei  $60^\circ$  in seine Bestandtheile zerfällt; in Cl-Gas entzündlich; entwickelt mit HCl H neben Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Wurtz l. c.). Schwarzbraunes (Poggendorff l. c.), braunes Pulver, das mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , energischer mit HCl-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  H entwickelt unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Schoor l. c.). Der von Cu aufgenommene H wird im Vakuum, auch in Glühhitze nahezu vollständig zurückgehalten, doch ist die Menge des eingeschlossenen H unter verschiedenen Bedingungen verschieden gross; von H freies Cu wird nur durch Glühen im  $\text{CO}_2$ -Strome erhalten (Johnson, *Ch. N.* 37. 271); vergl. oben bei Cu und H. Reduzirt  $\text{KClO}_3$  zu KCl,  $\text{KNO}_3$  zu  $\text{KNO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (Gladstone und Tribe, *Ch. N.* 37. 245). Die Bildungswärme variiert zwischen — 7000, — 9200 und — 17400 cal.; die Substanz kann somit keine einheitliche sein, sie

enthält Konstitutionswasser, O und P in beträchtlicher Menge (Berthelot, C. r. 89. 1905). Die von Wurtz (l. c.) gegebene Formel  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  wird, obwohl etwas metallisches Cu und  $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_8$  in dem Körper vorhanden sind und weniger H, als der Formel entspricht, entwickelt wird, nach neuen Analysen von van der Burg doch aufrecht erhalten (Wurtz, C. r. 89. 1906; 90. 22). Ueber einen sehr fragwürdigen Beweis für die Existenz des  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  vergl. auch Leduc (C. r. 113. 71).

## Kupfer und Sauerstoff.

Es sind sechs Verbindungen zwischen den beiden Elementen bekannt:  $\text{Cu}_4\text{O}$  Suboxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$  Oxydul,  $\text{Cu}_5\text{O}_3$  Oxyduloxyd,  $\text{CuO}$  Oxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , nur in Form einiger Salze bekannte Säure, und  $\text{CuO}_2$  Superoxyd.

### Kupfersuboxyd.

#### Kupferquadrantoxyd.



Von H. Rose (P. A. 120. 1) entdeckt.

**Bildung.** Bei der Einwirkung einer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in KOH auf feuchtes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; nicht hinreichend verd. Lsg. oder verd. Lsg. im Ueberschuss veranlasst Bildung von Cu. Auf Zusatz einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  zu alkalischer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  scheidet sich zuerst  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , dann  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ , beim Schütteln  $\text{Cu}_4\text{O}$ , zuletzt Cu ab (Rose l. c.). Durch Einhängen einer durch einen Cu-Draht mit einer Cu-Platte verbundenen Ag-Platte in luft- oder O-haltige Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  erfolgt auf der Ag-Platte Abscheidung von  $\text{Cu}_4\text{O}$ ; Bildung erfolgt nur in O enthaltender Lsg., in welche die Cu-Platte eintauchen muss, indess die Ag-Platte sich in durch ein Diaphragma getrennter O-freier Lsg. befinden kann; statt Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  kann  $\text{CuSO}_4$ , statt der Ag-Platte eine solche von Pt benutzt werden (Gladstone und Tribe, Ch. N. 25. 193).

**Darstellung.** Ist nach Rose (l. c.) von der Einhaltung der nachfolgenden Versuchsbedingungen abhängig, gelingt aber trotz aller Vorsicht nicht immer; ebenso ist völlige Befreiung von  $\text{SnH}_2\text{O}_3$  sehr schwierig. Zu einer Lsg. von so viel  $\text{SnCl}_2$  und 50 g KOH in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , dass zur vollständigen Oxydation 30 g J erforderlich sind, wird eine Lsg. von 10 g Cu als  $\text{CuSO}_4$  in 300 ccm zugesetzt, das Gemisch in einer damit fast ganz gefüllten Flasche alle 5 Min. gut durchgeschüttelt, sonst durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  gekühlt; der nach mehreren Stunden olivengrün gewordene Niederschlag wird zuerst zur Entfernung von  $\text{SnH}_2\text{O}_3$  mit KOH-haltigem, dann reinem, dann  $\text{NH}_3$ -haltigem, zuletzt wieder mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen; durch das  $\text{NH}_3$ -haltige  $\text{H}_2\text{O}$  ballt sich der Niederschlag zusammen, verändert sich aber sonst nicht.



**Eigenschaften.** Olivengrünes, unter  $H_2O$  und bei völligem Luftabschluss beständiges Pulver, das allmählich dichter und weniger oxydabel wird. Gibt mit  $HCl$  im ersten Momente einen dunklen Körper, vielleicht ein Subchlorür, weiterhin  $Cu_2Cl_2$ .  $H_2S$  gibt einen anfangs schwarzen Körper, der bald unter Entwicklung von  $H$  sich in einen S-reicheren verwandelt. Zerfällt mit verd.  $H_2SO_4$  in  $Cu$  und  $CuSO_4$  (Rose; Gladstone und Tribe l. c.); das als Metall ausgeschiedene  $Cu$  verhält sich zu dem als  $CuSO_4$  in Lsg. gehenden wie 1:3; daher die Formel  $Cu_2O$  (Rose).  $NH_3$ , auch ein Gemisch von  $NH_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  lösen es nicht; bei Luftzutritt entsteht zuerst  $Cu_2O$ , weiterhin geht  $CuO$  in Lsg. Wässrige Lsg. von  $HCN$  gibt einen schwarzen, in verd. kalter  $HNO_3$  unter Entwicklung rother Dämpfe und Geruch nach  $HCN$  lösl. Körper (Rose). Aus  $AgNO_3$  wird  $Ag$  nicht in Kryst., wie durch  $Cu$ , sondern in dünnen, sich schnell bewegenden Fäden abgeschieden (Gladstone und Tribe l. c.).

### Kupferoxydul.

$Cu_2O$ ; MG. 142,32; 100 Thle. enthalten 88,79  $Cu$ , 11,21  $O$ .

**Geschichtliches.** Obwohl  $Cu_2O$ , durch Calciniren von  $Cu$  bereitet, in mehr oder weniger reiner Form schon zur Zeit von Dioscorides und Plinius bekannt war, wurde erst durch Proust 1800 bestimmt die Existenz einer O-ärmeren Verbindung, als es  $CuO$  ist, nachgewiesen; die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden  $Cu_2O$  ermittelte Chenevix 1802.

**Vorkommen.** Natürlich als Rothkupfererz oder Cuprit. Als auffallende Bildung wurde es in einer  $Cu$ -Schlacke von rother Farbe in Form mikroskopischer Octaëder beobachtet (Jarman und Caleb, Am. 11. 30).

**Bildung und Darstellung.** Durch Oxydation von sehr starkem  $Cu$ -Draht in der Muffel bei Weissglut, dann längere Zeit bei Rothglut; am Metallkern findet sich kryst. schwarzes  $Cu_2O$ , das zu rothem Pulver zerreiblich ist (Marchand, J. pr. 20. 505). Durch schwaches Glühen von 1 Thl. gefällttem  $Cu$  mit 1,25 Thln.  $CuO$  im geschlossenen Tiegel (Chenevix); durch Glühen von  $Cu$ -Blech mit wenig  $CuO$  und mechanische Trennung des unoxydirt gebliebenen Metalles (Berzelius). Durch Erhitzen eines Gemenges von 24 Thln. entwässertem  $CuSO_4$  und 29 Thln. Kupferfeile in einer Porzellanretorte oder im gut geschlossenen Tiegel, der erst nach Entwicklung des  $SO_2$  und völligem Erkalten geöffnet werden darf; das rothbraune  $Cu_2O$  ist frei von  $Cu$  und  $S$  (Ullgren, P. A. 55. 527). Durch Erhitzen eines Gemenges von 100 Thln.  $CuSO_4 + 5H_2O$  und 57 Thln. kryst.  $Na_2CO_3$  bis zur Entfernung des  $H_2O$ , Zusatz von 25 Thln. Kupferfeile, Erhitzen der in einen Tiegel fest eingestampften Masse durch 20 Min. auf Weissglut und Auswaschen derselben mit  $H_2O$  nach dem Erkalten; Ausbeute ca. 50%  $Cu_2O$ ; bei Zusatz von mehr  $Na_2CO_3$  ist dasselbe  $CuO$ -haltig (Malaguti, A. ch. 54. 216). Durch Reduktion von auf  $CuO$  gegossener Lsg. von  $Cu(NO_3)_2$  mit

Cu-Blech in luftdicht verschlossenen Gefäßen während mehrerer Monate in der Form von Octaëdern (Becquerel, C. r. 41. 223; 44. 938). Durch Reduktion von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei Zersetzung des Schweinfurtergrüns mit kochendem Alkali (Liebig). Durch Reduktion von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , die zugleich aus einer Lsg. der Sulfate mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Knop, J. 1861. 974, 980) oder mit  $\text{NH}_3$  (Wibel, Reduktion von CuO-Salzen; Hamburg 1864. 3) gefällt werden und sich zu kryst.  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  umsetzen. Durch Reduktion von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit Zucker in alkalischer Lsg. (Hunton, Phil. Mag. 11. 154; Böttger, A. 39. 176). Nach Mitscherlich (J. pr. 19. 450) wird die wässrige Lsg. von 1 Thl.  $\text{CuSO}_4$  und 1 Thl. Zucker mit  $\text{NaOH}$  bis zur Bildung einer klaren blauen Flüss. versetzt, dieselbe gelinde erw., worauf Abscheidung von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem, luftbeständigem, krystallin.  $\text{Cu}_2\text{O}$  erfolgt. Nach Böttger (J. pr. 90. 163) wird ein Gemenge von 1 Thl.  $\text{CuSO}_4$ , 1,5  $\text{C}_6\text{H}_5\text{KNaO}_6$ , 2 Thln. Rohrzucker und 12 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  nach Zusatz von 1,5 Thln.  $\text{NaOH}$  eine Stunde zum Sieden erh. Beim langen Stehen wirkt auch Glycerin auf CuO-Salzlsgn. reduzierend (Endemann, Ch. C. 1884. 454). Durch Zersetzen von 5 Thln.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit 3 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in gelinder Glühhitze im bedeckten Tiegel und Auswaschen der Masse (Wöhler und Liebig, P. A. 21. 581); durch Zersetzen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Auswaschen des gebildeten  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  mit ausgekochtem  $\text{H}_2\text{O}$  bei Luftabschluss und nachheriges Erhitzen (Proust).

Eigenschaften. Kryst. regulär (Rose, Krystallographisch-chem. Kryst.-System. 1852. 62; Knop, J. Min. 1861. 521); nicht hexagonal, wie Suckow (P. A. 34. 528), nicht rhombisch, wie Kenngott (A. W. 11. 2. Abth. 757) annahmen. SG. des natürlichen 5,85 bis 6,15, sehr reiner Kryst. 5,749 bei  $4^\circ$  im Vakuum (Royer und Dumas); 5,751 (Karsten); 5,992 (Haidinger); 6,093 (Herapath); des künstlichen 5,375 bis 5,34 (Persoz); des elektrolytisch abgeschiedenen 5,975 (Wernicke, P. A. 139. 132). Farbe des natürlichen bräunlich bis cochenilleroth; in Pulverform zeigt natürliches und künstliches um so lebhafter karminrothe Farbe, je reiner und feiner es ist. Schmilzt bei Rothglut; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  ohne Farbe, in siedender KOH-Lsg. nur wlösl. (Chodnew, J. pr. 28. 217). Auf einer Cu-Platte elektrolytisch abgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  zeigt die Interferenzfarben dünner Blättchen; Brechung für die Fraunhofer'schen Linien B 2,534, C 2,558, D 2,705, E 2,816, F 2,963 (Wernicke l. c.). Die Bildungswärme für  $\text{Cu}_2 + \text{O}$  (Aeq.) = 21000 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667); für  $(\text{Cu}^2, \text{O})$  = 40810 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Die Neutralisationswärme für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HCl})$  ist 49300 cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HBr})$  60640 cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJ})$  72150 cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HClAq})$  14660 cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HBrAq})$  20760 cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJAq})$  33730 cal. (Thomsen l. c.).

H reduzirt  $\text{CuO}_2$  bei  $155^\circ$  zu Metall (Wright und Luff, Soc. 33. 1). O oxydirt es in Schmelz-T. zu CuO. HCl verwandelt es sofort in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Chloride zersetzen es ebenfalls; konz. Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  selbst in der Kälte, leichter in der Siedehitze unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{FeCl}_2$  wirkt nach:  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{FeO}$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 3\text{FeO} = \text{Cu}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{FeCl}_2 = 2\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cu}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sterry Hunt, C. r. 69. 1357). Wässriges Br gibt



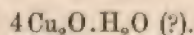
sofort  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{CuO}$  (Balard). Mit S gemengt geht es im H-Strome geglüht vollständig in  $\text{Cu}_2\text{S}$  über (Rose, P. A. 110. 120).  $\text{K}_2\text{S}_2$  liefert, wie mit  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{S}_2$ ; das analoge Na-Salz entsteht nicht (Priwoznik, B. 1873. 1291). Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt in als rothes Pulver sich auscheidendes Metall und sich lösendes  $\text{CuO}$  (Proust). Kalte, sehr verd.  $\text{HNO}_3$  wirkt ebenso (Proust). Mit  $\text{KNO}_3$  bei Gegenwart von Karbonat entwickelt es 97%, bei Abwesenheit von Karbonat nur 92% der theoretischen Menge von NO (Wagner, Fr. 1879. 552). Wässerige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wirkt wie die anderen Säuren (Proust). Kohle reduziert es in gelinder Glühhitze, Kohle aus CO bei 345°, Kohle aus Zucker bei 380°; CO schon bei 110° (Wright und Luffl. c.). K reduziert es bei etwas mehr als dem S. unter Feuererscheinung.

Salze des  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprosalze). Durch die Mehrzahl der Säuren, selbst organische, wird  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Metall und in Lsg. gehendes  $\text{CuO}$ -Salz gespalten; oxydirend wirkende Säuren bilden direkt  $\text{CuO}$ -Salze; die Zahl der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Salze mit O-haltigen Säuren ist deshalb klein. Nach Frémy (A. ch. [3] 23. 391) dargestelltes Kupferoxydulhydrat löst sich in allen, auch den schwächsten Säuren zu Salzen,  $\text{Cu}_2\text{O}$  dagegen nicht, sondern zerfällt. Die Salze sind farblos oder roth, gehen durch Oxydation, schon durch den O der Luft in  $\text{CuO}$ -Salze über. Aus ihren Lsgn. fällt KJ weisses  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ; KCN weisses  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , im Ueberschuss lösl., aus der Lsg. weder durch Alkali, noch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällbar;  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibt einen rosafarbenen,  $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}$  einen rothbraunen Niederschlag.  $\text{H}_2\text{S}$ , ebenso  $\text{NH}_4\text{SH}$  fällen schwarzes  $\text{Cu}_2\text{S}$ , unlösl. in überschüssigem  $\text{NH}_4\text{SH}$ .  $\text{NH}_3$ , auch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  geben farblose, durch Luftzutritt blau werdende Lsgn., aus denen KOH Kupferoxydulhydrat fällt. KOH und NaOH fällen gelbes oder bräunliches Kupferoxydulhydrat, unlösl. im Ueberschuss der Fällungsmittel, auch in neutralen und sauren Karbonaten. Kalium- und Natriumkarbonat erzeugen einen gelben Niederschlag.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gibt einen gelben Niederschlag,  $\text{BaCO}_3$  fällt  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Salze nicht (Rose, A. B. 1851. 104). Die Lsgn. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  absorbiren, ob sauer oder  $\text{NH}_3$ -haltig, mit Leichtigkeit CO, das durch Erhitzen wieder austreibbar ist (Leblanc, C. r. 30. 483).

Anwendung. Zur Herstellung rother Gläser; in KCN gelöst zur galvanischen Verkupferung.

### Kupferhydroxydul.

#### Kupferoxydulhydrat.



Bildet sich durch Zersetzung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  als solchem oder in HCl-Lsg. mit überschüssigem KOH oder NaOH (Proust); mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Frémy, A. ch. [3] 23. 391). Durch Reduktion von frischgefälltem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit wässriger, etwas  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthaltender Lsg. von Milchsücker in Siedehitze, bis nach einigen Minuten die Farbe des Niederschlages pomeranzengelb ist, und Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Böttger l. c.).

**Eigenschaften.** Pomeranzengelbes Pulver. Das aus  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  erhaltene behält, längere Zeit auf  $100^\circ$  erh., seine Farbe und den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt; bei  $360^\circ$  verliert es ohne Farbenänderung den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt von nur 3%; bei beginnender Weissglut färbt es sich roth (Mitscherlich, J. pr. 19. 450). Enthält stets  $\text{CuO}$ , nie unter 4% (Millon und Commaillie, C. r. 57. 145). Oxydirt sich an der Luft zu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , löst sich in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  allmählich zur farblosen Flüss., welche beim Erhitzen orangerotheres  $\text{Cu}_2\text{O}$ , weiterhin  $\text{Cu}_2\text{S}$  ausscheidet (Field, Soc. [2] 1. 28);  $\text{SO}_2$  reduzirt es zu Metall (Vogel), zu einem Gemenge von  $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CuO}$ -Sulfit (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 36).

**Kupferoxyduloxys.**  $\text{Cu}_5\text{O}_3 = 2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{CuO}$  auf  $\text{Cu}$ -Schmelz-T., wobei es im Mittel 8,1% verliert. Das so erhaltene schwarze, geschmolzene  $\text{Cu}_5\text{O}_3$  gibt mit Säuren ein Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und  $\text{CuO}$ -Salz (Favre und Maumené, Inst. 1844. 123); absorbiert bei Kirschrothglut  $\text{O}$  (Gaudin; Wurtz, Dict. 1. 1014). Nach Vogel und Reischauer (N. J. Ph. 11. 328) entsteht bei starkem Glühen von  $\text{CuO}$  nur  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die Existenz von  $\text{Cu}_5\text{O}_3$ , auch  $\text{Cu}_5\text{O}_4 = \text{Cu}_2\text{O} \cdot 3\text{CuO}$  ist den Dissociationsspannungen zufolge nicht wahrscheinlich (Debray und Joannis, C. r. 99. 583; l. c. 100. 999). Nach Bailey und Hopkins (Ch. N. 61. 116) entsteht aus  $\text{CuO}$  in Rothglut  $\text{Cu}_2\text{O}$ , in höherer T.  $\text{Cu}_3\text{O}$ , das in Mineralsäuren, auch Königswasser selbst beim Kochen unlösl., durch schmelzendes  $\text{KOH}$  in lösl. Form übergeführt wird.

$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht durch Erwärmen von feingeriebenem  $4\text{NH}_3 \cdot \text{Na}_4(\text{Cu}_2)\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4$  mit verd. Lsg. von  $\text{KOH}$  bis zur völligen Zersetzung und Auswaschen des Niederschlages mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , dann Alk. und Ae. Frisch gefällt und zwischen Papier abgepresst in kalter  $\text{HCl}$  lösl., daraus durch  $\text{KOH}$  wieder fällbar; im Vakuum getrocknet in kalter  $\text{HCl}$  unlösl., wird beim Kochen damit zersetzt (Siewert, Z. ges. Naturw. 26. 483). Formel bedarf noch der Bestätigung.

$\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fällt auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu einer Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in konz. Lsg. von  $\text{NaCl}$  als hellblauer Niederschlag, der ausgewaschen im Vakuum zu trocknen ist (Siewert l. c.).

### Kupferoxyd.

$\text{CuO}$ ; MG. 79,14; 100 Tble. enthalten 79,83  $\text{Cu}$ , 20,17  $\text{O}$ .

Geschichtliches vergl. bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Vorkommen. Natürlich als Tenorit und Melakonit.

**Bildung.** Durch anhaltendes Glühen des  $\text{Cu}$  an der Luft; nach zwölfstündigem Erhitzen in der Muffel wurden noch 40%  $\text{Cu}$  gefunden (Stanford, Ch. N. 7. 81). Dabei entsteht direkt  $\text{CuO}$ , ohne dass intermediär  $\text{Cu}_2\text{O}$  sich bildet; die Oxydation erfolgt für  $\text{Cu}$ -Spähne bei allen Tn. zwischen weniger als  $360^\circ$ , bei welcher die Dissociation beginnt, und derjenigen, bei welcher die Dissociationsspannung 0,2 Atm., gleich der des  $\text{O}$  in der Luft, beträgt; bei der Schmelz-T. des  $\text{Au}$  erfolgt



Schmelzung eines  $\text{Cu}_2\text{O}$ -haltigen  $\text{CuO}$ ; aus diesem Gemenge erfolgt bei Abkühlung unter die Zerfalls-T. Rückbildung von  $\text{CuO}$ , und zwar ist diese vollständig, wenn das Gemenge porös war, dagegen nur ganz oberflächlich, wenn es geschmolzen war (Debray und Joannis, C. r. 99. 688).  $\text{CuO}$  entsteht auch durch heftiges Glühen von  $\text{CuSO}_4$ , durch mässiges von  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(NO}_3)_2$  oder  $\text{CuCO}_3$ .

Zur Darstellung von ganz reinem  $\text{CuO}$  wird galvanisch gefälltes  $\text{Cu}$  (Reischauer, Ph. Vjschr. 11. 38) in  $\text{HNO}_3$  gelöst, die eine Hälfte der Lsg. mit  $\text{NH}_3$  bis zur Lsg. des erst entstehenden Niederschlages versetzt, die andere Hälfte zugefügt und anhaltend gekocht, wodurch fast alles  $\text{Cu}$  als  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  gefällt wird; durch Glühen desselben entsteht  $\text{CuO}$  (Vogel und Reischauer, D. 153. 197). Kupferhammerschlag liefert, weil zumeist  $\text{CaO}$ -haltig, kein reines  $\text{CuO}$  (Reischauer l. c.).  $\text{Cl}$ -haltiges  $\text{CuO}$  kann durch Glühen in feuchter Luft von  $\text{Cl}$  befreit werden (Erlenmeyer, Z. 1863. 157). Durch Erhitzen gleicher Mol.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zur Entfernung des  $\text{H}_2\text{O}$ , Glühen des Gemenges im Tiegel und Auswaschen des geglühten Produktes (Stanford l. c.). Durch Mischen von 1 Thl. Kupferfeile und 2 Thln. zerflossenem  $\text{Cu(NO}_3)_2$ , Stehenlassen an der Luft bis zur Bildung von festem basischem Salz und Glühen desselben (Ficinus). Krystallinisches  $\text{CuO}$  wird erhalten durch schwaches Glühen von 1 Thl. amorphem  $\text{CuO}$  mit der vier- und sechsfachen Menge  $\text{CaO}$ -freiem  $\text{KOH}$ , Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Abschlännen des flockigen  $\text{CuO}$  (Becquerel, A. ch. 51. 122). Bildet sich mitunter in den Kupferröstöfen (Jenzsch, P. A. 107. 647).

Eigenschaften. Natürlich vorkommendes  $\text{CuO}$ , Tenorit, kryst. hexagonal (Semmola, Opere minori, Napoli 1841. 45); Melakonit, der optisch zweiaxig ist, rhombisch (Maskelyne, Rep. brit. Assoc. 1865. 33); auch monoklin (Vorkommen von Cornwall, Maskelyne). Die von Whitney (Rep. L. Sup. 2. 99) beobachteten regulären Kryst. von Melakonit sind wahrscheinlich Pseudomorphosen nach Cuprit; ebenso auch derartige Kryst. vom Lake Superior (Kenngott, Min. Forsch. 1859. 97). Die künstlichen Kryst. aus einem Freiburger Röstofen sind rhombisch (Jenzsch l. c.). Das mit  $\text{KOH}$  dargestellte kryst.  $\text{CuO}$  bildet lebhaft glänzende, reguläre Tetraëder (Becquerel l. c.). Amorphes  $\text{CuO}$  bildet braunschwarze Körner, auch gesinterte Massen; in feiner Vertheilung ein braunschwarzes, bei stärkerem Erhitzen vorübergehend schwarz werdendes Pulver. SG. des natürlichen 5,95 bis 6,25; 6,451 (Jenzsch); des künstlichen 6,225 (Persoz); 6,322 (Filhol); 6,401 (Herapath); 6,4304 (Karsten). Schmilzt in sehr hoher T.; nach älteren Angaben ohne Veränderung, nach neueren unter Bildung von Oxyduloxiden (vergl. diese; auch Debray und Joannis l. c.), auch nur von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Vogel und Reischauer l. c.). Im Porzellanfeuer etwas flüchtig (Elsner, Chem.-techn. Mitth. 1857/58. 36). Hygroskopisch; nach starkem Glühen weniger als  $\text{PbCuO}_4$  (Rentzsch, J. pr. 81. 180).

Bildungswärme für  $(\text{Cu}, \text{O}) = 37160 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 329).

Die Neutralisationswärmen betragen für 1 Aeq.  $\text{CuO}$  und 1 Aeq.  $\text{HCl}$  7500 cal.,  $\text{HNO}_3$  7500 cal.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9200 cal. (Berthelot, C. r. 78. 1177); für  $(\text{CuO}, 2\text{HCl Aq})$  15270 cal.;  $(\text{CuO}, 2\text{HClO}_3 \text{ Aq})$

15910 cal.; ( $\text{CuO}, 2\text{HBr Aq}$ ) 15270 cal.; ( $\text{CuO}, 2\text{HNO}_3\text{ Aq}$ ) 15250 cal.; ( $\text{CuO}, \text{H}^2\text{SO}_4\text{ Aq}$ ) 18800 cal.; ( $\text{CuO}, 2\text{C}^2\text{H}^5.\text{SO}^4\text{H Aq}$ ) 15200 cal.; ( $\text{CuO}, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{ Aq}$ ) 13180 cal. (Thomsen l. c.). Nach Joannis (C. r. 102. 1161) soll die Darstellungsweise von Einfluss auf das thermochemische Verhalten sein und beim Ueberführen in  $\text{Cu}_3\text{J}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{J}$  und  $\text{HCl}$  durch Fällung dargestelltes 18220 cal., durch Glühen aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  erhaltenes 16180 cal., durch Glühen von  $\text{CuSO}_4$  erhaltenes 16060 cal. entwickeln. Ueber die elektromotorische Kraft der Kette mit  $\text{CuO}$  vergl. van der Veu (P. A. [2] Beibl. 10. 116). Ueber Wirkung von  $\text{CuO}$  auf die Phosphoreszenz von Erdalkalisulfiden vergl. Klatt und Lenard (l. c. [2] 38. 90). Ueber Wärmestrahlung vergl. Stefan (A. W. 79. 2. Abth. 391) und Schleiermacher (P. A. [2] 26. 287).

H reduziert  $\text{CuO}$  weit unter Glühhitze zu  $\text{Cu}$ ; gepulvertes  $\text{CuO}$  bis unter Glüh-T. erh. erglüht beim Einbringen in H unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}$  (Berzelius); die niedrigste T., bei der Reduktion eintritt, ist beim Sied. des Leinöls (Schrötter); aus  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{NaOH}$  gefälltes und bei  $300^\circ$  getrocknetes  $\text{CuO}$  wird bei  $135$  bis  $136^\circ$ , wenn vorher stark geglüht, bei  $135$  bis  $140^\circ$  reduziert; Anwesenheit von N wirkt dabei nicht nachtheilig; durch Glühen von  $\text{Cu}$  an der Luft dargestelltes  $\text{CuO}$  wird bei Gegenwart von N erst bei  $193^\circ$ , aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bereitetes durch ein Gemenge gleicher Vol. H und N erst bei  $205^\circ$  reduziert (Müller, P. A. 136. 51); nach Wright und Luff (Soc. 33. 1) erfolgt Reduktion durch H von gefälltem  $\text{CuO}$  bei  $85^\circ$ , von durch Rösten von  $\text{Cu}$  dargestelltem bei  $172^\circ$ , von aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bereitetem bei  $175^\circ$ ; die Reduktion ist abhängig von Zeitdauer und T. (Wright und Luff, Soc. 35. 475). O wird beim Glühen occludirt, ohne Bildung eines höheren Oxydes, da beim Lösen in  $\text{HCl}$  keine Cl-Entwicklung nachweisbar ist (Schützenberger, C. r. 98. 1520). Wasserdampf wird in beträchtlicher Menge absorbiert, wahrscheinlich in Folge chemischer Bindung (Müller-Erbach, P. A. [2] 25. 357). Chloride werden zersetzt; mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geglühtes  $\text{CuO}$  gibt durch etwas  $\text{CuCl}_2$  braun gefärbtes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; mit  $\text{PCl}_3$  befeuchtet reagirt es bei  $160^\circ$  nach:  $17\text{CuO} + 5\text{PCl}_3 = 2\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 5\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{POCl}_3$  (Michaelis, J. pr. [2] 4. 449); beim Kochen mit wässriger Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  bilden sich  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SnH}_2\text{O}_3$  (Proust, Vogel, Kastn. 23. 85); beim Erwärmen mit  $\text{FeCl}_2$  erfolgt rasch und vollständig Umsetzung nach:  $3\text{CuO} + 2\text{FeCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sterry Hunt, C. r. 69. 1357).  $\text{KClO}_3$  wird durch  $\text{CuO}$  wie durch andere Metalloxyde in höherer T. leicht zum Zerfallen gebracht; die Wirkung ist einfach die einer sogen. Kontaktsubstanz; das dabei eintretende Erglühen rührt von der plötzlich freierwerdenden Bildungswärme her; durch  $\text{CuO}$  wird auch der S. des  $\text{KClO}_3$  herabgedrückt (Baudrimont, C. r. 73. 254). S reagirt beim Glühen mit  $\text{CuO}$  entweder nach:  $2\text{CuO} + 2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$ , neben einer Spur  $\text{CuSO}_4$ , oder bei Ueberschuss von  $\text{CuO}$  nach:  $7\text{CuO} + \text{S} = 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$ ; bei stärkerem Erhitzen zerfällt auch letzteres (Jordan, J. pr. 28. 222); durch Glühen von  $\text{CuO}$  und S im H-Strome wird quantitativ  $\text{Cu}_2\text{S}$  gebildet (Rose, P. A. 110. 120); bei der Einwirkung von S und  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft die Reaktion nach:  $4\text{CuO} + 4\text{S} + \text{Aq} = 3\text{CuS} + \text{CuSO}_4 + \text{Aq}$  (Senderens, C. r. 104. 58).  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  liefert rothes  $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$  (Heumann, B. 1873. 748); dabei ist es gleichgültig, ob feinvertheiltes oder



gekörnertes CuO verwendet wird; die Heftigkeit der Reaktion muss durch Zusatz von etwas H<sub>2</sub>O gemässigt werden (Priwoznik, B. 1873. 1291). K<sub>2</sub>S<sub>5</sub> wirkt analog; ein Na-Salz entsteht nicht (Priwoznik l. c.). FeS gibt beim Zusammenschmelzen Cu<sub>2</sub>S (Karsten, Schw. 66. 401). N bleibt in aus Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dargestelltem CuO neben CO<sub>2</sub> absorbiert; entweicht erst beim Glühen im Vakuum (Thudichum und Kingzett, Soc. 1876. 2. 363). P gibt beim Glühen mit CuO Kupferphosphid neben Cu<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. PCl<sub>3</sub> reagiert im geschlossenen Rohre bei 160° nach:  $17\text{CuO} + 5\text{PCl}_3 = 2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{POCl}_3$ ; mit PCl<sub>3</sub> durchfeuchtetes CuO zeigt bei starkem Erhitzen Erglühen und Flamme (Michaelis, J. pr. [2] 4. 456).

Kohle, aus CO dargestellt, reduziert gefälltes CuO bei 350°, aus Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bereitetes bei 390°, aus Cu durch Rösten erhaltenes bei 430° (Wright und Luff, Soc. 33. 1), Kohle aus Zucker wirkt resp. bei 390°, 430°, 440° (Wright und Luff l. c.), gewöhnliche Kohle in gelinder Glühhitze. Leuchtgas reduziert CuO, wie H, weit unter Glühhitze. CO reduziert gefälltes CuO bei 60°, aus Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bereitetes bei 125°, aus Cu durch Rösten dargestelltes bei 146° (Wright und Luff l. c.); das durch CO reduzierte Cu ist fast völlig frei von CuO und pyrophorisch (Wright und Luff l. c.); die Reduktion erfolgt bei der T. des schmelzenden Zn nicht vollständig, nach siebenstündigem Erhitzen wurden noch 1,9% O gefunden; durch das bei der Zerlegung von Oxalsäure entstehende Gemenge von CO und CO<sub>2</sub> erfolgt vollständige Reduktion bei Rothglut (Bell, Ch. N. 23. 258, 267). CO<sub>2</sub> wird auch bei Glühhitze absorbiert; entweicht erst bei Schmelz-T. (Johnson, Ch. N. 37. 271). KCN gibt in Schmelz-T. Cu und KCNO (Liebig). Organische Substanzen, wie Terpentinöl u. a., reduzieren CuO beim Kochen zu Cu<sub>2</sub>O. Wasserfreier Ae., reduziert durch Fällung erhaltenes CuO im geschlossenen Rohre bei 280° zu einem Gemenge von sehr viel Cu und wenig Cu<sub>2</sub>O; wasserhaltiger Ae. liefert rothes Cu<sub>2</sub>O; auf trockenem Wege bereitetes CuO wird unter gleichen Umständen nicht reduziert; der Ae. selbst wird zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert (Guerout, C. r. 79. 221). K und Na reduzieren CuO bei T. etwas über ihrem S. unter Feuererscheinung (Liebig); KOH und NaOH lösen nicht nur Cu(OH)<sub>2</sub> (Frémy, Berz. J. 24. 141. 25. 185), sondern, wenn konz., auch schwarzes CuO; 70%ige Lsg. von NaOH löst auf 30 At. NaOH 1 At. Cu; die dickflüss., blaue Lsg. kann mit dem drei- bis vierfachen Vol. H<sub>2</sub>O verd., auch anhaltend gekocht werden, ohne dass eine Spur CuO fällt; beim Verdünnen mit dem zehnfachen Vol. H<sub>2</sub>O und Kochen tritt Zersetzung ein; ebenso durch Schütteln mit CuO; beim Entziehen von NaOH durch Alk., auch beim Neutralisieren der Lsg. mit Essigsäure fällt schwarzes CuO; nach mehrtägigem Stehen scheidet die Lsg. ein hellblaues, 1 CuO auf 1 Na<sub>2</sub>O enthaltendes und durch H<sub>2</sub>O unter Bildung von CuO zersetzliches Pulver ab (Löw, Fr. 9. 463). Cu bildet beim gelinden Glühen Cu<sub>2</sub>O. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet mit 3 CuO einen tiefschwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von MnCl<sub>2</sub> und KOH aus blauer NH<sub>3</sub>-haltiger Lsg. von Cu unter vollständiger Entfärbung der Flüss. fällt, wenn auf 2 At. Mn nicht mehr als 3 At. Cu in Reaktion treten; bei mehr Cu bleibt die Flüss. blau (Schneider, Am. 9. 269).

Salze des CuO (Cuprisalze). CuO, auch geglühtes, ist löslich in Säuren. Die wasserfreien Salze sind zumeist weiss, CuCl<sub>2</sub> braun;



die wasserhaltigen blau oder grün, ebenso deren Lsgn. Durch Mischen mit Lsgn. von Fe-, Ni-, Co-Salzen entstehen undurchsichtige Flüss., die in dickeren Schichten gar kein Licht durchlassen, in dünneren je einen Absorptionsstreifen in Gelb und Indigo geben; das Verhältniss der Metalle muss 1 Cu auf 2,85 Fe und 3,33 Co, oder 1,54 Cu auf 2,27 Ni und 3,33 Co sein (Bailey, Soc. 39. 362). Viele CuO-Salze sind in  $H_2O$  lösl., röthen Lackmus, haben einen unangenehmen metallischen Geschmack. Durch Glühen geben alle Salze die Säure, sofern sie flüchtig ist, ab; die Zerlegung von  $CuSO_4$  erfolgt erst in sehr hoher T.

$H_2S$  und lösl. Sulfide fallen aus neutralen und sauren Lsgn. der Cuprisalze schwarzes  $CuS$ , so gut wie unlösl. in  $(NH_4)_2S$  (Rose); aus sehr verd. Cu-Lsgn. ist die Fällung braun; die wasserhaltigen Sulfide von Mn, Ni, Co verdrängen Cu aus seinen Lsgn. unter Bildung von  $CuS$  (Anthon).  $Na_2S_2O_3$  fällt beim Kochen  $CuS$ , nebenher entsteht  $H_2SO_4$  (Rose, P. A. 33. 241).  $SO_2$  reduziert verd. Lsgn. bis zu Metall; vergl. bei krystallin. Cu.  $NH_3$ , ebenso  $(NH_4)_2CO_3$  fällen meist wenig grünlich gefärbte, basische Salze, lösl. im Ueberschuss mit indigblauer Farbe; selbst in Folge von Verdünnung farblose Cu-Lsgn. zeigen diese höchst empfindliche Reaktion. P reduziert Cuprisalze zu Metall, vergl. dort;  $PH_3$  fällt langsam schwarzes  $Cu_3P_2$ ;  $H_3PO_3$  reduziert beim Kochen nicht, Phosphite wenig nach:  $CuSO_4 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = Cu + 3H_3PO_4 + H_2SO_4 + 2H_2$  (Rammelsberg, A. B. 1872. 572);  $Na_2HPO_4$  fällt blaugrünes  $Cu_3P_2O_8$ .  $NaPO_3$  gibt eine heiss grüne, kalt blaue Oxydations-, braunrothe Reduktionsperle,  $As_4O_6$  reduziert bei Ueberschuss von KOH oder NaOH in Kochhitze zu  $Cu_2O$ , daneben entsteht  $K_2HASO_4$ . Bi scheidet metallisches Cu ab. Kohle reduziert mit  $Na_2CO_3$  gemengte CuO-Salze in Glühhitze zu Metall. Neutrale Carbonate der Alkalien fällen blaue, basische Salze, die beim Waschen mit kaltem  $H_2O$  dicht und grün, beim Kochen unter theilweiser Abgabe von  $CO_2$  schwarz werden;  $BaCO_3$  verhält sich ebenso; saure Carbonate fällen basische Salze, im Ueberschuss mit bläulicher Farbe lösl. KCN fällt braungelbes  $Cu(CN)_2$ , das allmählich unter Entwicklung von  $(CN)_2$  in zeisiggrünes Cyanürcyanid übergeht, beim Erhitzen gelb, dann weiss wird, in überschüssigem KCN als  $Cu_2(CN)_2 \cdot 2KCN$  lösl.; daraus durch  $(NH_4)_2S$  nicht fällbar; die  $NH_3$ -haltigen, blauen CuO-Lsgn. werden durch KCN entfärbt.  $K_4Fe(CN)_6$  fällt aus konz. Lsgn. dunkelbraunrothes  $Cu_2Fe(CN)_6$ , durch  $NH_3$  zersetzlich, aber nicht darin lösl.; in sehr verd. Lsgn. entsteht röthliche Färbung; sehr empfindliche Reaktion.  $K_3Fe_2(CN)_{12}$  fällt gelbgrünes  $Cu_3Fe_2(CN)_{12}$ . Sn scheidet metallisches Cu ab,  $SnCl_2$  in alkalischer Lsg. gibt  $Cu_4O$ , weiterhin Cu, in neutraler Lsg.  $Cu_2Cl_2$ . KOH und NaOH fällen in der Kälte blaues  $Cu(OH)_2$ , das durch Kochen in schwarzes  $3CuO, H_2O$  übergeht. KJ fällt aus Lsgn. weisses  $Cu_2J_2$ , lösl. im Ueberschuss von KJ; die Flüss. färbt sich braun durch freiwerdendes J. Zn, Cd, Pb fällen metallisches Cu;  $Na_2B_2O_7$  verhält sich in Schmelz-T. wie  $NaPO_3$ . Fe, Ni, Co fällen metallisches Cu,  $Fe(OH)_2$  entweder metallisches Cu (vergl. dort) oder reduziert zu  $Cu_2O$ , das bei Ueberschuss von  $NH_3$  in Lsg. geht.  $K_2CrO_4$  fällt rothbraunes  $3CuO, CrO_3 + 2H_2O$ , Oxalsäure bläulichgrünes  $C_2CuO_4$ , Rohrzucker beim Kochen metallisches Cu, Traubenzucker erst nach längerem Kochen Cu, bei Gegenwart von Acetaten sofort  $Cu_2O$ . Sehr verd. Cu-Lsgn. geben bei Ueberschuss von KOH mit Invertzucker erh. zuerst



$\text{Cu}_2\text{O}$ , dann ein Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}$ , zuletzt reines  $\text{Cu}$ . Mit Weinsäure oder Citronensäure bei Ueberschuss von  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  färben sich  $\text{Cu}$ -Lsgn. blau; aber selbst beim Kochen tritt keine Fällung ein.

Anwendung. In der Elementaranalyse; zur Darstellung vieler  $\text{Cu}$ -Salze, besonders organischer Säuren; als Arzneimittel.

Verbindungen mit  $\text{K}$  siehe weiter unten, solche mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ur}_2\text{O}_3$  bei diesen.

### Kupferhydroxyde.

#### Kupferoxydhydrate.

**Kupferorthohydrat**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; MG. 97,10; 100 Thle. enthalten 81,50  $\text{CuO}$ , 18,50  $\text{H}_2\text{O}$ . Bildung und Darstellung. Durch Füllen von  $\text{CuO}$ -Salzlsgn. mit verd. kalter Lsg. von  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , Auswaschen des Niederschlages mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen bei gewöhnlicher T.; mit überschüssigem Alkali gefällt enthält es solches, das auch durch Waschen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  nicht ganz zu entfernen ist (Grouvelle, A. ch. 17. 356); Bildung basischer Salze wird vermieden durch Eingiessen der  $\text{Cu}$ -Lsg. in überschüssiges Alkali (Oglialoro, J. 1876. 217). Bei Gegenwart von o-Oxysäuren und Oxybenzolen, wie Salicylsäure, Brenzcatechin, Gallussäure, Pyrogallol u. s. w. tritt durch Alkalien keine Fällung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ein, sondern nur Bildung von blaugrünen Lsgn.; die der m- und p-Reihe angehörigen Substanzen hindern die Fällung nicht im geringsten (Weith, B. 1876. 342). Nach Böttger (Jahrb. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1856/57. 28) wird aus siedender Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  zuerst basisches Salz gefällt, dieses mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen und mit mässig verd.  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  zersetzt, das so erhaltene  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ist selbst feucht längere Zeit haltbar. Durch Füllen von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2$  mit  $\text{KOH}$ , oder durch Füllen von mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  versetzter konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit mässig starken Lsgn. von  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  (Löwe, D. 149. 270; auch Péligré, C. r. 53. 209); auch durch Füllen der gemischten Lsgn. eines  $\text{Cu}$ - und  $\text{NH}_4$ -Salzes mit  $\text{NaOH}$  (Péligré); durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  von 30 bis 36° soll es frei von Alkali werden (Berzelius; Löwe l. c.). Durch Eintauchen von Kalksteinstücken in Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  auf denselben abgeschiedenes kryst. basisches Nitrat geht beim Eintauchen in eine verd. Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in feine blaue Kryst. von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  über (Becquerel, C. r. 34. 573). Durch Zersetzen von  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  oder einer schwach  $\text{NH}_3$ -haltigen Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  (Péligré).

Eigenschaften. Nach dem Trocknen grünlichblaue, auch hellblaue (Löwe), zerbrechliche Stücke von muschelartigem Bruch; auch feine blaue Nadeln (Becquerel), wahrscheinlich Afterkryst. SG. des nach Böttger (l. c.) dargestellten 3,368 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873. 3). Llösl. in kaltem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , daraus beim Erwärmen wieder theilweise fällbar (Field, Soc. [2] 1. 28).

Die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  ist abhängig von der Gegenwart verschiedener Salzlsgn. und der T.; sie erfolgt bei Anwesenheit von 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $50^\circ$ , von 10%  $\text{KCl}$  bei  $71^\circ$ , von 10%  $\text{NaOH}$  bei  $74^\circ$ , von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $77^\circ$ , von 10%  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  bei  $78^\circ$ , von 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $79^\circ$ , von 1%  $\text{NaOH}$  bei  $83^\circ$ , von 0,5%  $\text{NaOH}$  bei  $84^\circ$ , von 10%  $\text{KBr}$  bei  $85^\circ$ , von 10%  $\text{KClO}_3$  bei  $85^\circ$ , von 10%  $\text{KJ}$  bei  $86^\circ$ ; bei Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , Zucker bleibt  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  noch bei  $100^\circ$  unverändert; von  $\text{MnSO}_4$  genügt oft eine Spur, um Anhydridbildung zu verhindern (Tommasi, Bl. [2] 37. 197). Nach Spring und Lucion (Z. anorg. Ch. 2. 195), die der frisch gefällten Verbindung die Formel  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  geben, erfolgt die Bildung des schwarzen Hydroxydes aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bei  $15^\circ$  in 9 Monaten, bei  $30^\circ$  in 86 Stunden, bei  $45^\circ$  in 38 Stunden, über  $54^\circ$  entsteht  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  überhaupt nicht; wie höhere T. wirkt die Gegenwart von Salzen; die Chloride der einwerthigen Metalle wirken sämtlich fast gleich schnell, aber um beinahe die Hälfte langsamer als die Chloride zweiwerthiger Metalle; wie diese wirken auch die Sulfate von Na, Mg, Mn (vergl. auch Ochsenius, Ch. Z. 16. 853). Nach Kosmann (Z. anorg. Ch. 3. 371) bedarf es zur Erklärung der von Spring und Lucion gefundenen Thatsachen der Berücksichtigung der thermochemischen Momente, die indess nicht herangezogen wurden. Ueber Beständigkeit vergl. auch Löwe (Fr. 1883. 220) und Tommasi (C. r. 99. 37); bezüglich Zersetzlichkeit Soxhlet (J. 1880. 1011). Nach älteren Angaben tritt beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$  Bildung von  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ein (Schaffner, A. 51. 168); neben  $\text{CaO}$  getrocknet kann es dagegen auf  $100^\circ$  und mehr erh. werden, ohne Farbe und Zusammensetzung zu ändern (Schaffner l. c.); ist in Flüss., die nicht chemisch darauf wirken, bei  $100^\circ$  und darüber beständig (Harms, A. P. [2] 139. 35). Wird besonders im direkten Sonnenlichte in  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  umgewandelt. Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgt Bildung von  $\text{CuO}_2$ ; es tritt nur vorübergehend gelblich-rote Färbung, sofort wieder Blaufärbung unter Entwicklung von O ein (Bayley, Phil. Mag. [5] 7. 126).  $\text{CO}_2$  wird aus der Luft aufgenommen (Péligot). Durch  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$  entstehen daraus basische Salze von  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach:  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KR} = \text{Cu}_2\text{R}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das dabei vorübergehend sich bildende  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zerfällt aber sofort weiter in  $2\text{KOH} + \text{O}$  (Spring und Lucion l. c.).  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  entzieht O, bildet  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  und durch  $\text{NH}_3$  in Lsg. gehendes  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  (Levol, A. ch. 65. 320).  $\text{FeSO}_4$  gibt in neutraler Lsg. einen gelbbraunen Niederschlag von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  und basischem Ferrisulfat; durch Erwärmen mit überschüssigem  $\text{FeSO}_4$  wird derselbe schwarz und enthält dann auch metallisches Cu (Braun, J. 1867. 301). Alk. zersetzt weder feuchtes, noch trockenes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Proust, A. ch. 32. 41).

Das durch Fällung von Cu-Salzlsgn. mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  dargestellte Präparat soll  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sein (Frémy, A. ch. [3] 23. 388).

Anwendung. Als Malerfarbe unter den Namen Bremer Blau, Kalkblau, Neuwieder Blau, Payen's künstliches Bergblau.

**Kolloidales Kupferhydroxyd.** Nach van Bemmelen (Z. anorg. Ch. 5. 466) hat man zwischen kolloidalem und krystallin. Hydroxyde zu unterscheiden; frisch gefälltes Hydrat ist kolloidales, auch als



Hydrogel bezeichnet, enthält eine grosse Menge  $H_2O$  nicht chemisch gebunden, sondern als Imbibitions- und Absorptionswasser; es wird beim Stehen unter  $H_2O$ , auch beim Trocknen allmählich modifizirt. Von dem krystallin. Hydroxyd unterscheidet sich das Cu-Hydrogel dadurch, dass dieses kein chemisches Hydrat ist, sondern Cu und  $H_2O$  in unbestimmten Verhältnissen enthält; es verliert sein  $H_2O$  zwischen  $15$  und  $50^\circ$  fast vollständig, schneller noch unter dem Einflusse von Alkalien; wenn es von Anfang an unter  $H_2O$  bei  $15^\circ$  aufbewahrt oder als Gallerte der Gasphase ausgesetzt ist, erleidet es Modifikationen, wird beständiger und nähert sich dem chemischen Hydrate  $Cu(OH)_2$ ; indem es unter fortwährend abnehmender Gasphase  $H_2O$  verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige  $H_2O$  stärker gebunden; zuletzt kann es 1 Mol.  $H_2O$  noch bei nahezu  $100^\circ$  festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali- und Salzlsgn. grösseren Widerstand. Dieser Entwässerungsvorgang weist darauf hin, dass ursprünglich eine „feste Lösung“ vorliegt; die Bildung eines wirklichen Hydrates mit 1 Mol.  $H_2O$  unter anderen Umständen ist deshalb nicht ausgeschlossen. Das krystallin. Hydrat hat von Anfang an die Zusammensetzung  $CuO \cdot H_2O$ , ist Alkali- und Salzlsgn., auch der Erwärmung auf  $100^\circ$  gegenüber durchaus beständig.

$3CuO \cdot H_2O$  entsteht durch Erhitzen von  $Cu(OH)_2$  mit der Flüss., aus der es gefällt ist (Harms l. c.); über Abspaltung von  $H_2O$  aus  $Cu(OH)_2$  vergl. auch dieses. Dunkelbraunes Pulver; entspricht der Formel  $6CuO \cdot H_2O$  (Rose, P. A. 84. 480). Verliert sein  $H_2O$  bei  $130^\circ$  noch nicht (Schaffner l. c.); zwischen  $200$  und  $300^\circ$  enthält es noch 1 bis  $2,3\%$  (Rose l. c.). Unlös. in  $NH_3$ .

### Kupfersäure.



In freier Form nicht bekannt.

K-Salz. Beim Einleiten von Cl in eine Suspension von  $Cu(OH)_2$  in KOH-Lsg. bildet sich eine schön rothe Lsg., die sich bald unter Entwicklung von O und Absatz von CuO zersetzt (Krüger, P. A. 62. 445); aus  $Cu(OH)_2$  und KClO entsteht eine braune Lsg., die beim Verdünnen O und CuO gibt (Frémy, A. ch. [3] 12. 457).

Ca-Salz. Auf Zusatz von  $Cu(NO_3)_2$  zu in  $H_2O$  vertheiltem  $Ca(OCl)Cl$  entsteht ein zuerst grünlicher, dann carmoisinroth werdender Niederschlag, der beim Stehen oder Auswaschen unter Entwicklung von O in blaues  $Cu(OH)_2$  übergeht (Krüger l. c.). Beim Zusatz von  $Cu(NO_3)_2$  zu einer mit viel CaO gemischten Lsg. von  $Ca(OCl)Cl$  bei  $0^\circ$  entsteht ein bläulichgrüner, bei gewöhnlicher T. in ein purpurnes Pulver übergehender Niederschlag; durch Dekantation mit Kalkwasser gewaschen fast schwarz, zerrieben rosenroth; wird durch heisses  $H_2O$  in O und CuO zersetzt (Crum, A. 55. 213).

Ba-Salz. Wie Ca-Salz (Krüger l. c.).

## Kupferhyperoxydhydrat.

Kupfersuperoxyd, Kupferperoxyd.

 $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 113,06; 100 Thle. enthalten 84,11  $\text{CuO}_2$ , 15,89  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bildung und Darstellung. Durch Schütteln von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit grossem Ueberschuss von sehr verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$  (Thénard); nach Schmid (J. pr. 98. 136) erfolgt Bildung nur aus Fe-haltigem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; nach Krüss (B. 1884. 2593) reagirt das Fe-haltige leichter, weil das  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  als O-Ueberträger wirkt; Darstellung erfolgt am besten durch Pressen von Fe-freiem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  durch ein Tuch behufs möglichst feiner Vertheilung und Einwirkung von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch mehrere Tage unter öfterem Umschütteln, bis keine Kügelchen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mehr kenntlich; der schliesslich krystallin. werdende Niederschlag wird bei  $0^\circ$  abfiltr. mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. gewaschen, letzterer im Vakuum entfernt (Krüss l. c.; auch Osborne, Sill. [3] 32. 333). Durch Mischen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Füllen des  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch KOH bei  $0^\circ$ , Waschen des Niederschlages mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , Abpressen desselben zwischen Papier und Trocknen im Vakuum (Thénard). Durch Schütteln einer sehr verd. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit gefälltem  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Kälte nach:  $\text{CuSO}_4 + \text{MnO}_2 = \text{CuO}_2 + \text{MnSO}_4$ ; auch mit  $\text{PbO}_2$  (Schmid l. c.). Durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $4\text{NH}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter lebhafter Entwicklung von O nach:  $2(4\text{NH}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 8\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}$  (Weltzien, A. 140. 207; die daselbst gegebene Gleichung ist falsch).

Eigenschaften. Gelbbraun, wenn  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -haltig grasgrün; wird so erhalten durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $7^\circ$  (Krüss l. c.); ein durch Eintragen von CuO in einen grossen Ueberschuss von geschmolzenem KOH und Auflösen der Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$  entstehender zuerst olivenbrauner, dann rosenrother, bräunlichgelber, braunrother, schliesslich gelber Körper (Krüss l. c.) ist gleichfalls ein Gemenge (Osborne l. c.); ein von Brodie (Proc. R. Soc. 12. 209; J. 1862. 115) durch  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aus Cu-Lsgn. gefällter, gelber Körper dürfte ganz ähnlich (Krüss l. c.), kann aber doch nicht identisch sein, weil die Substanz von Brodie  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig, die von Krüss durch Schmelzen erhaltene  $\text{H}_2\text{O}$ -frei war (Osborne l. c.). Geschmacklos; von neutraler Reaktion, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Wenn feucht über  $6^\circ$  schon leicht zersetzlich, besonders bei Gegenwart von konz. KOH (Thénard; Krüss); trocken sehr beständig, kann Monate lang aufbewahrt werden, entwickelt noch unter  $100^\circ$  O und gibt CuO (Thénard), verändert sich trocken bis  $170^\circ$  nicht, gibt bei  $180^\circ$  schwarzes CuO (Krüss). Durch Säuren erfolgt Bildung von CuO-Salzen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Thénard); verd. HCl gibt auch etwas freien O; bei Anwesenheit von Hg entstehen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und sehr wenig O, von Au  $\text{AuCl}_3$ , von Cu  $\text{CuCl}_2$  (Weltzien).



## Kupfer und Chlor.

Genau bekannt sind zwei Verbindungen:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  Chlorür und  $\text{CuCl}_2$  Chlorid, die O-Verbindungen entsprechen; ungewiss ein Subchlorid.

**Kupfersubchlorid**, Kupferquadrantchloridkupferchlorid  $\text{Cu}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Aus einer Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in konz. NaCl-Lsg. scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  unter Dunkelblaufärbung derselben ein Gemenge  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und NaCl ab, aus dem Filtr. davon nach mehreren Tagen bei Luftzutritt ein an den Gefässwänden sehr fest haftender, hellblauer Niederschlag, der gepresst und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet obige Formel hat (Siewert, Z. f. ges. Naturw. 26. 484). Kraut (Gmelin 3. 639) gibt als möglich die Formel  $4\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O} + 20\text{H}_2\text{O}$ .

Ein Subchlorid von nicht ermittelter Zusammensetzung entsteht bei der Zersetzung einer Cl-haltigen Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit einem Cu-Ag- oder Cu-Pt-Plattenpaare (Gladstone und Tribe, Ch. N. 25. 193).

## Kupferchlorür.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; MG. 197,10; 100 Thle. enthalten 64,11 Cu, 35,89 Cl.

Geschichtliches. Von Boyle 1664 aus Cu und  $\text{HgCl}_2$  dargestellt und Resina cupri oder Cuprum gummatosum genannt; von Proust 1800 als Verbindung der HCl mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  erkannt (vergl. Kopp, Gesch. 4. 171).

Bildung und Darstellung. Cu in fein vertheilter Form als Feilspähne, Blättchen (Davy, Schw. 10. 312), noch leichter aus  $\text{CuCO}_3$  durch H reduziertes Metall (Osann) verbrennt in Cl bei gewöhnlicher T. unter Erglühen (Davy), mit weisser Flamme (Osann) zu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$ , die durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu trennen. Durch Einwirkung von gasförmiger HCl auf zum mässigen Glühen erh. Cu (Wöhler A. 105. 360). Bildung erfolgt schon bei  $200^\circ$  (Thomsen, Danske Vid. Selsk. Skr. 1852. [5] 3). Durch Elektrolyse einer Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in HCl unter Anwendung von Cu-Elektroden werden an der Anode schon nach wenigen Minuten schneeweisse Kryst., Tetraëder, erhalten (Böttger, J. pr. [2] 2. 135). Durch Elektrolyse einer Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  bei Anwendung einer Cu- und Pt-Platte scheidet sich auf letzterer  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ab, während die erstere angegriffen wird; bei Anwendung zweier Pt-Platten bilden sich  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Cl}_2$ , bei Anwendung von Pt und Zn oder Mg unter energischerer Reaktion neben  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auch Cu (Gladstone und Tribe, J. 1874. 130). Unter HCl bei Luftzutritt bedeckt sich eine Cu-Platte gleichfalls mit kryst.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Auch durch Schütteln von Cu mit Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  bei Luftabschluss (Proust); durch Kochen von Cu mit HCl und Pt (Thomsen); in Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , in mit HCl versetzten Lsgn. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{KClO}_3$  scheidet es sich auf Cu ab (Renault, C. r. 59. 558). Durch Erwärmen von Cu-Spähen mit konz. HCl auf  $70$  bis  $80^\circ$  und Zusatz von

KClO<sub>3</sub> in kleinen Antheilen, bis fast alles Cu gelöst ist, sodann Fällung des Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eingiessen in H<sub>2</sub>O und Waschen des Niederschlages (Lupton, Ch. N. 30. 233), durch Erhitzen von Cu mit HgCl<sub>2</sub> neben metallischem Hg (Boyle). Durch Schütteln von Cu<sub>2</sub>O mit HCl bei Luftabschluss (Proust; Chenevix). Durch Glühen von CuCl<sub>2</sub> in einer Retorte und Entfernen des unzersetzten CuCl<sub>2</sub> durch Waschen mit H<sub>2</sub>O (Proust). Durch Sättigen einer konz. Lsg. von CuCl<sub>2</sub> oder eines Gemisches von 1 Mol. CuSO<sub>4</sub> und 2 Mol. NaCl mit SO<sub>2</sub> (Wöhler, A. 130. 373; auch Péan de Saint Gilles, A. ch. [3] 42. 38); zur Reinigung soll es zuerst mit wässriger Lsg. von SO<sub>2</sub>, dann mit Eisessig gewaschen werden, bis es ganz weiss ist, hierauf zwischen Papier gepresst, auf dem Wasserbade oder einem warmen Orte getrocknet werden (Rosenfeld, B. 1879. 954). Durch Reduktion von CuCl<sub>2</sub> mit P, PH<sub>3</sub> (Kulisch, Inaug.-Diss. Berlin 1885; A. 231. 327), auch mit Ae., Zucker. Durch Erwärmen einer Lsg. von 4 g CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O und 2 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> in 50 ccm H<sub>2</sub>O mit 30 Tropfen rauchender HCl auf 60 bis 70° erfolgt plötzlich Abscheidung von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das mit schwach angesäuertem H<sub>2</sub>O, sodann mit Alk. gewaschen, im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wird; Bildung erfolgt nach:  $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HCl}$  (Cavazzi, G. 16. 167). Durch Reduktion eines CuO-Salzes mit wässriger Lsg. von SnCl<sub>2</sub>; von Cu(OH)<sub>2</sub> mit HCl-haltiger Lsg. von SnCl<sub>2</sub> (Proust); durch Eintragen von 2 Thln. gepulvertem CuO und 1 Thl. Zn-Staub in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe HCl, Abgiessen von der kleinen Menge gebildetem metallischem Cu und Füllen mit H<sub>2</sub>O; Bildung erfolgt nach  $2\text{CuO} + \text{Zn} + 4\text{HCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; ein kleiner Ueberschuss von Zn ist erforderlich, da etwas H entsteht; bei viel Zn bildet sich nennenswerth metallisches Cu (Heumann, B. 1874. 720). Durch Reduktion einer Lsg. von 1 Thl. CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O und 2 Thln. NaCl in 10 Thln. H<sub>2</sub>O mit 1 Thl. Cu in Siedehitze, Dekantiren der entfärbten Lsg. in 15 bis 20 Thln. H<sub>2</sub>O, das mit 1 bis 2 Thln. Essigsäure versetzt, und Auswaschen des so entstehenden Niederschlages mit essigsäurehaltigem H<sub>2</sub>O; beim Abkühlen der heissen Flüss. bei Luftabschluss entstehen schöne Tetraëder; statt NaCl können auch KCl oder NH<sub>4</sub>Cl benutzt werden (Denigès, C. r. 108. 567).

Eigenschaften. Durch Fällung erhalten weisses Krystallpulver, das feucht am Lichte schmutzigviolett bis schwarzblau wird (Proust); bei Lichtabschluss rasch getrocknet ist es fast unveränderlich; färbt sich auch nach dem Schmelzen und Pulvern beim Anfeuchten (Renault l. c.); wird in Berührung mit H<sub>2</sub>O gelb, geht durch Kochen damit in Cu<sub>2</sub>O über (Cavazzi l. c.); rein weisses, aus kleinen, farblosen Tetraëdern bestehendes Pulver, das an der Luft und im direkten Sonnenlichte unveränderlich, bei Lichtzutritt durch verd. HNO<sub>3</sub>, weniger energisch durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, schwarz und kupferglänzend wird (Rosenfeld l. c.). Kryst. aus heisser HCl in weissen Tetraëdern (Proust); dieselben werden am Lichte bläulich (Mitscherlich, J. pr. 19. 449); beim Abkühlen von heisser Lsg. in HCl bei Luftabschluss schöne Tetraëder (Denigès l. c.). SG. 3,70 (Schiff), des geschmolzenen 3,6777 (Karsten). Schmilzt etwas unter Glühhitze, erstarrt bei langsamem Erkalten zur durchscheinenden, hellgelben, krystallin. Masse, bei



schnellem Erkalten zur dunkelbraunen Masse (Davy). Im geschlossenen Gefässe, selbst in sehr hohen T. nicht flüchtig; bildet an der Luft erh. weisse Dämpfe (Davy). D. bei 1600 bis 1700° 6,60 bis 6,44, berechnet 6,825; somit nur unbedeutende Dissociation (Biltz und V. Meyer, B. 22. 725; auch V. Meyer und C. Meyer, B. 1879. 609, 1112, 1185, 1292). Die Bildungswärme für 1 Aeq.  $\text{Cu}_2 + \text{Cl}_2 = 33100$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628); für  $(\text{Cu}^2, \text{Cl}^2) = 65750$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 319); für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HCl}) = 49300$  cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HCl Aq}) = 14660$  cal. (Thomsen l. c. 320); bei Verdrängung von Br aus  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  durch Cl für 1 Aeq. 3900 cal. (Berthelot l. c.). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; fast unlös. in verd.  $\text{HNO}_3$ ; lösl. ohne Farbe in konz. HCl (Proust); um so löslicher, je mehr HCl zugegen, auch in der Wärme löslicher (Ditte, A. ch. [5] 22. 551). In 10 cem Lsg. sind in Tausendstel-Aeq. enthalten bei 0° nach Engel (Bl. [3] 1. 693), bei 17° nach Le Chatellier bei einem Gehalt von HCl

	HCl	0,5 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$		HCl	0,5 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$
bei 0°	17,50	1,50	bei 17°	8,975	0,475
	26,00	2,90		15,700	1,400
	44,75	8,25		18,200	1,575
	68,50	15,50		34,500	4,500
	104,00	33,00		47,800	8,250
				57,000	11,500

Die Lösungswärme ist um so grösser, je verdünnter die HCl ist; sie beträgt für 0,5  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gelöst in  $22(\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}) - 410$  cal., in  $22(\text{HCl} + 5,5\text{H}_2\text{O}) - 670$  cal. in  $22(\text{HCl} + 12\text{H}_2\text{O}) - 1876$  cal., in  $22(\text{HCl} + 66,4\text{H}_2\text{O}) - 4750$  cal. (Berthelot, C. r. 89. 967). Lösl. in NaCl-Lsg. (Proust); J und KJ (Renault); in 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , daraus in der Kälte durch verd. HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  nicht abscheidbar, in der Wärme fällt CuS ohne Entwicklung von  $\text{SO}_2$  (Winkler, N. Rep. Ph. 23. 626). Lösl. in  $\text{NH}_3$  (Proust),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , KCN (Renault); in Alk. Durch Elektrolyse wird nicht, wie zu erwarten, die doppelte Menge Cu gegenüber einer CuO-Verbindung abgeschieden, da von geschmolzenem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  Cu gelöst wird (Quincke, P. A. [2] 36. 270). Wird durch Glühen im H-Strome in Cu und HCl zersetzt (Rose, P. A. 4. 110). Wird an feuchter Luft allmählich feucht und grün: feuchtes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  geht schnell in grünes  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  über; wird durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  gelb, wobei die Zersetzung nur eine theilweise ist (Proust); vergl. oben bei Cavazzi (l. c.); durch Behandlung mit erneuertem, lufthaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2$  nach:  $2\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CuCl}_2$  (Vogel), im feuchten Luftstrome bei 100 bis 200° fast sofort Oxychlorid (Mallet, C. r. 62. 349).  $\text{KClO}_3$  wird bei Anwesenheit von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  erheblich leichter zersetzt; schon 2% erniedrigen die Zersetzungst. sehr merklich, grössere Mengen veranlassen stürmische Zersetzung, jedoch ohne Explosion (Rosenfeld l. c.). Aus Sulfiden von Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Fe, Co bildet  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  die Chloride der Metalle neben  $\text{Cu}_2\text{S}$ , mit  $\text{HgS}$  die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgS}$  (Raschig, B. 1884. 697), mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{AgCl}$  (Rammelsberg, Huntington, Ch. N. 46. 177).  $\text{HNO}_3$  löst, wenn konz., unter starker Wärmeentwicklung erst mit violetter, dann blauer Farbe (Proust).  $\text{PH}_3$  gibt  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  (Rose l. c., auch Kulisch l. c.),

KOH beim Schmelzen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und KCl (Proust), Eisenfeile unter  $\text{H}_2\text{O}$  metallisches Cu und in Lsg. gehendes  $\text{FeCl}_2$  (Proust).

**Kupferchlorürchlorwasserstoff** entsteht beim Lösen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Cu}_2\text{O}$  in HCl; durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf mit Ae. gemischte Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  in HCl (Proust, Scher. J. 8. 490), durch Einwirkung von Cu auf eine Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  in HCl im geschlossenen Rohre bei  $17^\circ$  (Le Chatellier, C. r. 98. 813). Farblose Flüss., die auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  abscheidet (Proust), in konz. Lsg. farblos ist, in verd. unter Zersetzung sich grünlich, dann violett färbt (Le Chatellier l. c.). Vereinigt sich mit wenig  $\text{NH}_3$  zu durchsichtigen Kryst. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , mit mehr  $\text{NH}_3$  zur farblosen, an der Luft sich bläuenden Lsg.; durch rauchende  $\text{HNO}_3$  färbt sich die Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in HCl dunkel grünbraun, dann unter Entwicklung von NO gelb (Gmelin). Die Lsg. in HCl reduziert  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  zu blauem Oxyd, fällt aus  $\text{AuCl}_3$  metallisches Au, entfärbt frisch gefälltes Berlinerblau (Proust).

**Kupferchlorürchlorkalium.**  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{KCl}$  bildet sich durch Kochen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und KCl bis zur Lsg., und kryst. durch Abkühlen bei Luftabschluss (Mitscherlich, A. ch. 73. 384); durch galvanische Zersetzung von gelöstem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und KCl (Becquerel, A. ch. 41. 33); entsteht in gleicher Weise wie die HCl-Verbindung (Le Chatellier l. c.). Farblose, reguläre Octaëder (Mitscherlich); Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft wie bei der HCl-Verbindung (Le Chatellier), die durch  $\text{ZnCl}_2$ , auch  $\text{CuCl}_2$  unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Dehérain, Rép. Ch. pure. 1860. 154).

**Kupferchlorürchlornatrium** entsteht durch Eintauchen eines Cu-Bogens in ein U-Rohr, in dessen einen Schenkel NaCl-Lsg. und festes NaCl, in dessen anderen Schenkel durch einen Asbestpfropf getrennt Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CuO gefüllt sind; der im NaCl befindliche Cu-Draht bedeckt sich mit wasserhellen Octaëdern, die sich allmählich grün färben (Becquerel l. c.).  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  löst sich in Lsg. von NaCl reichlich zur farblosen Flüss., aus der Alkalien einen pomeranzen-gelben,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen weissen Niederschlag fällen (Boussingault, A. ch. 51. 352). Darstellung in fester Form gelingt nicht; durch Lösen von 1 Mol.  $\text{CuCl}_2$ , 1 Mol.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und 2 Mol. NaCl in Siedehitze und Abkühlen der braunen Lsg. wird  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  erhalten; auf Zusatz von je 1 Vol. Alk. und Ae. scheidet sich ein braunes Oel ab, das 1  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 2  $\text{CuCl}_2$  und 6 NaCl enthält; bei mehr NaCl enthält das Oel 1  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 2  $\text{CuCl}_2$  und 10 NaCl (Siewert, Z. f. ges. Naturwiss. 26. 486).

**Kupferchlorürchlorammonium**  $3\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht auf Zusatz von wenig  $\text{NH}_3$  zur Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in HCl (Gmelin); aus der Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  in HCl (Ritthausen, J. pr. 59. 369). Durchsichtige Kryst., wahrscheinlich Würfel (Gmelin); bräunen sich an der Luft, geben beim Erhitzen neben  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , kein  $\text{NH}_3$ ; zersetzen sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Gelbfärbung; Alk. verändert sie nicht (Ritthausen l. c.).

**Kupferchlorürchlorbaryum.** Von Becquerel (A. ch. 41. 33) auf galvanischem Wege aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{BaCl}_2$  erhalten.

**Kupferchlorürkohlenoxyd.**  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht beim Einleiten von CO in die salzsaure Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  unter geringer T.-Erhöhung (Leblanc, C. r. 30. 483); CO wird vollständig absorbirt (Bausen,



Gasom. Meth. 1857. 100); sicher beim Schütteln mit Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Verver, L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne. Leyden 1858; Leblanc, Rép. ch. pure 1. 413). Zur Darstellung leitet man in 1,5 l einer ges. Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in rauchender  $\text{HCl}$  das aus 400 g Oxalsäure erhaltene  $\text{CO}$ , theilt die Lsg. in zwei Hälften und treibt durch Erwärmen das absorbierte  $\text{CO}$  aus der einen in die andere, wobei perlglänzende Blättchen sich ausscheiden. Aeusserst veränderlich an der Luft, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , damit jedoch bald sich zersetzend. Die Mutterlauge von den Kryst. bleibt auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  anfangs klar, scheidet später jedoch einen Niederschlag ab (Berthelot, A. ch. [3] 46. 488); die Lsg. von  $\text{CO}$  in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gibt auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  keinen Niederschlag, auch keine Entwicklung von  $\text{CO}$ ; beim Kochen der Lsg., auch im Vakuum entweicht  $\text{CO}$ ; Alk. lässt sie unverändert, Ae. scheint sie zu zersetzen (Leblanc l. c.).

### Kupferchlorid.

$\text{CuCl}_2$ ; MG. 133,92; 100 Thle. enthalten 47,18 Cu, 52,82 Cl.

Geschichtliches. Von Proust 1800 als Verbindung der  $\text{HCl}$  mit  $\text{CuO}$  erkannt.

Bildung. Beim Verbrennen von Cu in Cl-Gas; auch aus  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  durch Aufnahme von Cl; beim Erhitzen von wasserhaltigem Salz auf  $100^\circ$  (Gladstone, Soc. 8. 211),  $101^\circ$  (Vogel, D. 136. 239); beim Stehen desselben über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum in drei Monaten (Sabatier, Bl. 51. 88).

Eigenschaften. Braungelbes Pulver oder braunes Sublimat, schmelzbar, Sied. zwischen  $954$  und  $1032^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 126). Die Bildungswärme für  $0,5 (\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2) = 16000$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 20. 504); für  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}_2) = 37510$  cal., für  $(\text{Cu}, \text{Cl}^2) = 51630$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 319). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ : bei  $16,1^\circ$  76,2 Thle., bei  $15^\circ$  neben 16,0 Thln.  $\text{NaCl}$  72,6 Thle. (Rüdorff, P. A. 148. 456, 555); Lösungswärme 11080 cal. (Thomsen l. c.). Ueber Leitungsvermögen siehe Arrhenius (Rech. sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm 1884); die Leitungsfähigkeit in alkoholischer Lsg. zeigt einen bedeutend grösseren Widerstand als in wässriger Lsg., die T.-Koeffizienten sind in alkoholischer Lsg. kleiner (Vicentini, P. A. [2] Beibl. 9. 131). Ueber elektrische Arbeitsfähigkeit siehe Braun (P. A. [2] 17. 593). Gibt in Lsg. zwei Absorptionsbänder, von denen das eine im Ende des rothen Theiles des Spectrums von der Konzentration der Lsg. unabhängig ist, während das andere im violetten Theile mit zunehmender Verdünnung der Lsg. an Intensität abnimmt; mit abnehmender Konzentration der Lsg. wird das Spectrum von  $\text{CuCl}_2$  denjenigen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  immer ähnlicher (Ewan, Phil. Mag. [5] 33. 317).

Zerfällt durch Glühen in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$  (Rose, P. A. 38. 121); entwickelt beim Glühen an der Luft Cl und gibt mehr oder weniger  $\text{CuO}$  (Schulze, J. pr. [2] 21. 407).  $\text{H}_2\text{O}$  löst unter Entwicklung von 6870 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Cl wird nicht

auf organische Substanzen übertragen (Page, A. 225. 196). HCl und O über  $\text{CuCl}_2$  geleitet veranlassen schon zwischen 100 und 200° erhebliche Entwicklung von Cl und Bildung von Oxychloriden (Hensgen, D. 227. 369).  $\text{SO}_3$  zersetzt es nicht (Rose l. c.).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter völliger Zersetzung und Entwicklung von HCl (Vogel); bei der Einwirkung von trockenem HCl auf trockenes  $\text{CuSO}_4$  beim Deacon'schen Chlorbereitungsprozess scheint sich eine Verbindung von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu bilden, die durch den atmosphärischen O und höhere T. in  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}_2$  zerfällt (Hensgen l. c.). P gibt beim Schmelzen  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  (Rose l. c.),  $\text{PH}_3$  beim Erwärmen HCl und  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  (Rose). Cu bedeckt sich mit geschmolzenem  $\text{CuCl}_2$  zusammengebracht mit kryst. Cu, was die Folge von elektrischen Strömen sein soll (Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] 11. 508), FeO reagiert nach:  $2\text{CuCl}_2 + 3\text{FeO} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $2\text{CuCl}_2 + 6\text{FeO} = \text{Cu}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sterry Hunt, C. r. 69. 1357).  $\text{C}_2\text{H}_4$  gibt über erh.  $\text{CuCl}_2$  geleitet Cu und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Wöhler).

$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Sättigen von wässriger Lsg. von  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit gasförmigem HCl ab; in 1000 ccm bei 12° ges. HCl sind 290 Thle. lösl., von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dagegen 630 Thle. (Ditte, A. ch. [5] 22. 551).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von HCl auf Cu bei Luftzutritt, wobei zuerst  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , dann Oxychlorid, zuletzt eine grüne Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  entsteht; durch Lösen von Cu in HCl und  $\text{HNO}_3$ . Aus wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  durch Stehen an der Luft unter Zerfliessen und Grünfärbung der Kryst. Das so erhaltene Salz ist, obwohl von gleicher Zusammensetzung wie nach anderen Methoden erhaltenes, weniger zerfliesslich (Gladstone, Soc. 8. 211). Entsteht ferner durch Lösen von CuO in HCl unter starker Wärmeentwicklung; von  $\text{CuCO}_3$  in HCl; durch fraktionirte Kryst. eines Gemisches von  $\text{CuSO}_4$ - und NaCl-Lsg., wobei zuerst  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dann NaCl, zuletzt  $\text{CuCl}_2$  kryst. (Rieckher, J. Ph. 10. 243). Bei der Absorption von gasförmigem HCl durch wasserfreies  $\text{CuSO}_4$  und Lösen der braunen Masse in  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht kryst.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  neben freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Kane, Phil. Mag. 8. 353).

Eigenschaften. Kryst. aus der smaragdgrünen Lsg. bei hinreichender Konzentration durch Abkühlen als Haufwerk grüner Nadeln; bei langsamem Verdunsten in grösseren, rhombischen Kryst. mit prismatischem Habitus. Aus sauren wässerigen Lsgn. werden lange, vielleicht monosymmetrische Nadeln, die den Kryst. von  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  analog sind, erhalten (Lehmann, Z. Kryst. 8. 437, 451). An feuchter Luft zerfliesslich. Schmilzt bei mässigem Erhitzen unter Bildung von wasserfreiem Salz; bei 100° tritt unter Abgabe des meisten  $\text{H}_2\text{O}$  Braunfärbung, vollständige Abgabe des  $\text{H}_2\text{O}$  jedoch erst in viel höherer T. ein (Graham, A. 29. 31); verliert schon bei 100° (Gladstone), bei 101° (Vogel, D. 136. 239), auch bei langem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sein  $\text{H}_2\text{O}$  ganz (Vogel l. c.; Sabatier, Bl. 51. 88). Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Lsg. in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  ist dunkelbraun (Solly, Phil. Mag. 1843. 367), in etwas mehr  $\text{H}_2\text{O}$  smaragdgrün, in viel  $\text{H}_2\text{O}$  blassblau; verd. blaue Lsgn. werden beim Kochen grün, grüne



in einer Kältemischung blau. 1 Thl. kryst. Salz gibt mit 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  eine dunkelgrüne, mit 2 Thln. bläulichgrüne, mit 5 Thln. rein blaue Lsg. (Gladstone l. c.). Nach Rüdorff (P. A. 116. 64) ist eine kalte Lsg. von 16,53 Thln. wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  oder weniger in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  blau, von 20,7 und mehr Thln. grün; die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist proportional der Menge von gelöstem Salz, beträgt für die verd. Lsgn. für 1 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$   $0,127^\circ$ , für die konz. Lsgn. für 1 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$   $0,283^\circ$ ; der Farbenwechsel ist kein plötzlicher, Lsgn. von mittlerer Konzentration enthalten beide Hydrate. Nach de Coppet (A. ch. [4] 23. 386) ist eine Lsg. von 60 Thln.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $21,5^\circ$  grün, bei  $0^\circ$  bläulich, bei  $-23^\circ$  blau, eine Lsg. von 40 Thln. Salz in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $21,5^\circ$  grün, bei  $0^\circ$  grünblau, bei  $-14,5^\circ$ , dem Erstarrungspunkte, grünlichblau; eine Lsg. von 18,5 Thln. Salz in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $10,5^\circ$  und bei  $-6,4^\circ$ , wo sie fest wird, blau, bei  $24^\circ$  grünlich, bei  $50^\circ$  rein grün; eine bei  $-2,8^\circ$  festwerdende Lsg. ist bei  $5^\circ$  blau, bei  $35^\circ$  grünlich, bei  $45^\circ$  blaugrün, bei  $65^\circ$  grün. Sehr verd., bei  $-0,25^\circ$  fest werdende Lsg. wird beim Kochen grün. Die konz. Lsg. wird durch konz.  $\text{HCl}$  gelb, durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  sodann blau gefärbt; ebenso verhalten sich  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  dagegen nicht (Gladstone l. c.). Die Farbenveränderung beim Verdünnen einer konz. Lsg. ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verknüpft (Hartley, Ch. N. 29. 148). Favre und Valson (C. r. 79. 968, 1036) geben folgende Tabelle über das SG. von Lsgn. von  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem und  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Salz, in denen p das Aeq., N die Zahl der in 1 kg  $\text{H}_2\text{O}$  gelösten Aeq. derselben, D das SG. der Lsgn., V das Vol., das durch Division des gesammten Gewichtes von  $\text{H}_2\text{O}$  und Salz durch D erhalten wird, v die Vol.-Zunahme,  $D_1$  das SG. des festen Salzes,  $v_1$  das Vol. von 1 Aeq.  $= \frac{p}{D_1}$  bedeuten; für  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2$  berechnet:

p = 85,5. t = 22,9°. $D_1 = 2,390$ . $v_1 = 35,8$				p = 67,5. t = 22,9°			
N	D	V	v	N	D	V	v
1	1,057	1027	27	1	1,059	1008	8
2	1,108	1057	30	2	1,114	1019	11
3	1,154	1089	32	3	1,165	1032	13
4	1,197	1121	32	4	1,213	1047	15
5	1,238	1153	32	5	1,257	1064	17
6	1,275	1187	34	6	1,299	1081	17
7	1,309	1221	34	7	1,340	1099	18
8	1,341	1256	35	8	1,379	1117	18
9	1,371	1291	35	9	1,416	1135	18
10	1,399	1326	35	10	1,453	1153	18
11	1,425	1362	36				
12	1,449	1398	36				

Die Lsg. von 1 Mol.  $\text{CuCl}_2$  auf 200 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  hat SG. 1,03347, das Mol.-Vol. = 3613,6 (Nicol, Phil. Mag. [5] 18. 179). Ueber Beziehungen des SG. des Salzes und seiner Lsgn. zum AG. siehe Groshans (Phil. Mag. [5] 18. 405). Der Diffusionskoeffizient ist 0,43 bei  $10^\circ$  (Schuhmeister, A. W. 79. 2. Abth. 603). Ueber Wärmeleitungs-

vermögen in Lsgn. vergl. Beetz (P. A. [2] 7. 435). Die Bildungswärme für  $(\text{Cu}, \text{Cl}^2, 2\text{H}^2\text{O}) = 58\,500$  cal., für  $(\text{CuCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}) = 6870$  cal., für  $(\text{CuO}, 2\text{HCl Aq}) = 15\,270$  cal.; die Lösungswärme  $= 4210$  cal. (Thomson, Thermochem. Unters. 3. 320). Die Lösungswärme von 1 Gramm-Mol.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 8 Gramm-Mol.  $\text{H}_2\text{O} = -800$  cal., in 10,124  $= -160$ , in 10,53  $= -54$ , in 18  $= +830$ , in 19,9  $= +1177$ , in 28  $= +1658$ , in 48  $= +2536$ , in 98  $= +3252$ , in 198  $= +3710$ , in 398  $= +4210$  cal. (Reicher und van Deventer, Ch. C. 1890. 2. 1018). Lösl. in HCl bei  $21,5^\circ$  bei einem Gehalt von HCl in 100 Thln.

HCl	0	1,9	3,8	15,9	18,1	27,6	28,9	29,3
$\text{CuCl}_2$	23,3	20,4	17,4	9,67	8,56	11,10	11,83	12,54

Mit dem Wiederwachsen der Löslichkeit tritt Aenderung der Farbe in Roth ein; vergl. bei  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sabatier, C. r. 106. 1724). Lösl. in absolutem Alk. mit gelblichgrüner Farbe; auch in Ae.

Die Elektrolyse einer Lsg. unter Anwendung eines Cu-Pt-Plattenpaares liefert auf dem Pt  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , die Cu-Platte wird angegriffen; mit zwei Pt-Platten entstehen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Cl}_2$ , mit Pt und Zn oder Mg ist die Zersetzung noch energischer, neben  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  entsteht auch Cu (Gladstone und Tribe, J. 1874. 139). Die aus sehr verd. Lsgn. elektrolytisch gefällte Menge Cu-Metall ist nahezu der Konzentration der Lsgn. proportional (Renard, C. r. 101. 747). HCl veranlasst, bis zur Sättigung einer Lsg. eingeleitet, Abscheidung von  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ditte, A. ch. [5] 22. 551). Sulfide und verd. Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  geben CuS und Metallchloride, so  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ;  $\text{SnS}$  gibt  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{SnCl}_4$ ; bei Ueberschuss von  $\text{CuCl}_2$  werden CuS und  $\text{Cu}_2\text{S}$  oxydirt, dabei das Cu mehr als der S angegriffen und das entstehende  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zum Theil im  $\text{CuCl}_2$  mit brauner Farbe gelöst, zum Theil in den Niederschlag übergeführt (Raschig, B. 1884. 697).  $\text{SO}_2$  reduzirt zu Metall; vergl. bei Darstellung im Kleinen.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte entzieht das Krystallwasser, ohne das Salz zu lösen oder zu zersetzen (Vogel), P fällt aus der Lsg.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  unter Bildung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Boeck);  $\text{SnCl}_2$  unter Bildung von  $\text{SnCl}_4$ , Ag unter Bildung von  $\text{AgCl}$  (Wetzlar, Sch. 52. 475), Hg unter Bildung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Bous-singault, A. ch. 51. 347). Al wirkt heftig unter Bildung von H, metallischem Cu und einem Aluminiumoxychlorid, dessen Zusammensetzung von der Konzentration der Lsg. abhängig (Tommasi, Bl. [2] 37. 443). Zucker reduzirt beim Kochen ebenfalls zu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; ein Theil desselben bleibt in der frei werdenden HCl gelöst (Vogel). Die Lsg. in Ae. entfärbt sich im Sonnenlicht und scheidet auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ab (Gehlen, A. Gehl. 3. 570).

$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Abkühlen einer Lsg. von  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  unter  $0^\circ$ ; blau, an der Luft wenig veränderlich. Die Existenz dieses Hydrates erklärt den Farbenwechsel einer konz. grünen Lsg. von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Blau beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Chuard, Soc. vaudoise des sc. nat. à Lausanne; A. Gen. [3] 19. 477).

**Kupferoxychloride.**  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zersetzung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Marmor bei 150 bis  $200^\circ$  im geschlossenen Rohre während 48 Stdn.; wegen der leichten Zersetzlichkeit durch  $\text{H}_2\text{O}$  muss das unveränderte  $\text{CuCl}_2$  durch siedenden Alk. entfernt werden. Gelblich-



grüne Tafeln, deren Menge und Grösse mit der T. wächst; bei 250° und Anwendung von langsamer zersetzlichem, natürlichem Magnesit entstehen bis 5 mm lange und 2 mm dicke Tafeln; über 250° wird das Salz wasserfrei ohne Aenderung seiner Krystallform. Mit H<sub>2</sub>O in Berührung geht es unter Abgabe von HCl in CuCl<sub>2</sub>.3CuO.4H<sub>2</sub>O, Atakamit, über; die Grenze der Bildung von CuCl<sub>2</sub>.CuO.H<sub>2</sub>O liegt bei 4,5 bis 5 Mol. H<sub>2</sub>O auf 1 Mol. CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; in grösserer Verdünnung entsteht sofort Atakamit (Rousseau, C. r. 110. 1261).

**CuCl<sub>2</sub>.2CuO.** Der bei unvollständiger Zersetzung von CuCl<sub>2</sub>-Lsg. mit KOH entstehende blassgrüne, wasserhaltige Niederschlag wird durch Glühen unter H<sub>2</sub>O-Verlust braun, dann schwarz; färbt sich mit H<sub>2</sub>O lebhaft grün; bei 38° getrocknet enthält die Verbindung ungefähr 3 Mol., bei 138°, ein chokoladebraunes Pulver darstellend, 1 Mol. H<sub>2</sub>O, ist bei 160° wasserfrei (Kane, A. ch. 72. 277). Der beim Verdünnen einer CuCl<sub>2</sub>-Lsg. bis zur Blaufärbung bisweilen entstehende weisse, nach dem Trocknen blassgrüne Niederschlag, der in HCl lösl., daraus durch viel H<sub>2</sub>O wieder fällbar ist, soll gleichfalls CuCl<sub>2</sub>.2CuO.H<sub>2</sub>O sein (Gladstone, Soc. 8. 211).

**CuCl<sub>2</sub>.3CuO** entsteht durch mässiges Erhitzen des wasserhaltigen Oxychlorides. Braunes Pulver, in Glühhitze nach: CuCl<sub>2</sub>.3CuO = Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.2CuO + O zersetzlich (Proust).

**CuCl<sub>2</sub>.3CuO.3,5H<sub>2</sub>O**, vielleicht 4 H<sub>2</sub>O kommt natürlich als Atakamit vor, mitunter mit niedrigerem H<sub>2</sub>O-Gehalte, so dass auch die Formel CuCl<sub>2</sub>.3CuO.3H<sub>2</sub>O (Klein und Rising, N. J. Min. 1871. 499) möglich wäre; Analysen siehe bei CuCl<sub>2</sub>.3CuO.6H<sub>2</sub>O.

**Bildung und Darstellung.** Durch fortgesetztes Befeuchten von der Luft ausgesetztem Cu-Bleche mit HCl oder Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl; wird im Grossen nach dieser Methode dargestellt und ist als Braunschweiger Grün im Handel. Aus Cu<sub>2</sub>O durch Uebergiessen mit CuCl<sub>2</sub>-Lsg. bei Luftzutritt nach: 3Cu<sub>2</sub>O + 2CuCl<sub>2</sub> + 3O = 2(CuCl<sub>2</sub>.3CuO) Vogel, D. 136. 238). Durch Fällen einer mit NaCl versetzten Lsg. von CuO in NH<sub>3</sub> durch Essigsäure (Baubigny, C. r. 47. 854, 906, 951, 1369). Durch Kochen von CuO mit Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl, wobei allmählich Grünfärbung der Flüss., aber keine NH<sub>3</sub>-Entwicklung erfolgt; die zur Trockne gebrachte Masse hinterlässt beim Ausziehen mit H<sub>2</sub>O ein apfelgrünes Pulver, das bei 120 bis 140° getrocknet annähernd dem Atakamit entspricht (Tüttschew, Z. 1870. 109). — Aus feuchtem Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an der Luft neben CuCl<sub>2</sub> nach: 2Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O = Cu<sub>2</sub>O + 2CuCl<sub>2</sub> und 3Cu<sub>2</sub>O + 2CuCl<sub>2</sub> + 3O = 2(CuCl<sub>2</sub>.3CuO) (Vogel l. c.). Beim Digeriren von CuCl<sub>2</sub>-Lsg. mit Cu(OH)<sub>2</sub> oder auf Zusatz von wenig Alkali zu derselben (Proust); die Menge des Alkali muss zur Fällung des gelösten Salzes ausreichen (Kane, A. ch. 72. 277). — Durch Fällen einer siedenden konz. Lsg. von CuCl<sub>2</sub> mit sehr verd. NH<sub>3</sub> bis zum Entstehen eines Niederschlages, Abfiltriren desselben und vollständige Fällung des Filtr. (Habermann, M. 5. 432). Durch Fällung von siedender Lsg. von CuCl<sub>2</sub> mit Lsg. der Acetate von K, Na, NH<sub>4</sub>, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni oder durch Zufügen von Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zur Lsg. der Chloride von K, Na, NH<sub>4</sub>, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cu, Hg, Mn, Co, Ni nach: 4Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2NaCl + 3H<sub>2</sub>O = CuCl<sub>2</sub>.3CuO + 2C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> + 6C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (Casselmann, Fr. 4. 42). — Durch Zusatz von so viel NH<sub>3</sub> zur siedenden Lsg. von 1CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O und 2NaCl, dass etwas Cu-Salz unzersetzt

bleibt (Reindel, J. pr. 106. 378). Durch Erhitzen der Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit NaCl-Lsg. auf  $100^\circ$  (Debray, Bl. [2] 7. 104). Durch Erhitzen von stark überschüssiger Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit wenig NaClO oder  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  (Field, Phil. Mag. [4] 24. 123). Durch mehrstündiges Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit konz. NaCl-Lsg. auf  $200^\circ$  (Debray l. c.).

Eigenschaften. Der Atakamit kryst. rhombisch; über Krystallformen vergl. Zepharovich (A. W. 63. 2. Abth. 8), Klein (N. J. Min. 1871. 496), Guthe (Naturh. Ges. Hannover 1870. 52); über optisches Verhalten Descloizeaux (Rec. des savants étrangers 1863. 18. 549). Smaragd-, gras- oder schwarzgrün, durchscheinend, diamant- bis glasglänzend. SG. 4 bis 4,3; Härte 3 bis 3,5. Künstlich dargestellt ein lockeres, blassgrünes Pulver, apfelgrün (Tüttschew l. c.); bläulichgrün, unter  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Veränderung haltbar (Habermann l. c.); nach den Methoden von Debray (l. c.) krystallin. Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet verliert es bei  $100^\circ$  im Luftstrome kaum an Gewicht (Kraut), geht bei schwachem Erhitzen in die wasserfreie Verbindung über (Vogel l. c.), bildet sich daraus wieder beim Befeuchten mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Proust); wird bei  $250^\circ$  graubraun, dann schwarz (Reindel l. c.). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren. Zersetzt sich durch Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre auf 210 bis  $220^\circ$ ; bei  $240^\circ$  ist die Zersetzung vollständig; nach Casselmann (l. c.) tritt Schwarzfärbung schon bei kurzem Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein. Ueber Konstitution und Bildung des natürlichen Atakamits auf Grund seines thermischen Verhaltens beim Lösen in HCl siehe Berthelot (A. ch. [5] 23. 566).

$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Der Atakamit von Cobija und der Botallackit entsprechen der wasserreicheren Formel (Field, Soc. 7. 193). Analysen von Atakamit vergl. bei Bibra (J. pr. 96. 203), Mallet (Rammelsberg, Hdwb. 5. Suppl. 57), Church (Soc. [2] 3. 81), Ludwig (Min. Mitth. 1873. 35).

$2\text{CuCl}_2 \cdot 7\text{CuO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  fällt aus siedender Lsg. von  $1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und etwas mehr als  $1\text{NaCl}$  durch KOH. Der Niederschlag entspricht, bei  $100^\circ$  getrocknet, obiger Formel, verliert bei  $250^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ , wird dabei rothbraun, zieht innerhalb 24 Stdn. genau die verlorene Menge  $\text{H}_2\text{O}$  wieder an; geht durch  $\text{NH}_3$  in  $2\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  über (Reindel l. c.).

$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zersetzung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  als blaugrünes Pulver, das durch Erhitzen unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust chokoladebraun wird, an der Luft wieder  $\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt (Kane, A. ch. 72. 277).

$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{CuO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so lange dieses noch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufnimmt, als grünes, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlös. Pulver; wird beim Erhitzen unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust schwarz, ist beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unveränderlich, lösl. in Essigsäure (Neumann, Rep. 37. 304).

**Kupferchloriddoppelsalze.**  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Sättigen einer verd. Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (30 bis 35 Milli-Aeq. in 10 ccm) mit HCl bei 20 bis  $25^\circ$  und Abkühlen. Granatrothe, mehrere Centimeter lange Kryst., die an trockener Luft HCl verlieren und dabei grün werden; im HCl-Strome nehmen sie unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung die rothe Farbe wieder an (Engel, C. r. 106. 273; 107. 178).



**$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .** Beim Einleiten eines  $\text{HCl}$ -Stromes in ges. Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  tritt unter Bräunung der Flüss. Ausscheidung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bei fortgesetztem Einleiten wieder Verflüssigung ein; die von einer geringen Menge von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  abgegossene Mutterlauge scheidet beim Abkühlen schön hyazinthrothe Kryst. obiger Formel ab; leicht zersetzlich, an der Luft und mit  $\text{H}_2\text{O}$  rasch in  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  übergehend (Sabatier, C. r. 106. 1724; 107. 40).

**$\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$**  entsteht aus dem folgenden Salze mit  $2\text{KCl}$  beim Erwärmen auf  $100^\circ$ , auch durch Einwirkung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei  $56^\circ$  nach:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; die Reaktion ist umkehrbar. Braune Kryst. (Vant'Hoff, Ch. N. 62. 203).

**$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich beim Erhitzen der konz. Lsgn. von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{KCl}$  (Mitscherlich, A. ch. 73. 384); beim Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter bräunlicher und vorübergehender rother Färbung (Hensgen, B. 1878. 1778). Blaue, quadratische Octaëder (Mitscherlich); sechseckige Pyramiden (Jacquelin); tetragonal, isomorph mit dem  $\text{NH}_4$ -Salz (Rammelsberg, Hdb. kryst. Ch. 208); auch orthorhombisch, und zwar bilden sich solche Kryst. aus derselben Lsg. wie quadratische; letztere entstehen um so reichlicher, je höher die T. und je langsamer die Krystallisation erfolgt (Wyrouboff, Bl. soc. Min. 1887; J. 1887. 538). SG. 2.41 (Wyrouboff), 2.4 (Schiff), 2.359 (Kopp). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. (Berzelius, P. A. 13. 458). Wird im Exsiccator unter Bildung eines wasserärmeren Salzes braun (Hensgen l. c.); beim Erwärmen auf  $100^\circ$  tritt Zersetzung nach:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  ein, die Reaktion ist jedoch auch umkehrbar (Vant'Hoff l. c.). Ueber Dampfspannung der Lsg. des Salzes siehe bei Vriens (O. 7. 194). Mit  $\text{SnCl}_2$  erfolgt Verdrängung des  $\text{CuCl}_2$  (Deherain, Bl. 1859. 85).

**$\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  wird durch Vermischen von 2 Thln. mit  $\text{CuCO}_3$  ges.  $\text{HCl}$  mit 1 Thl. mit  $\text{NH}_3$  ges.  $\text{HCl}$  erhalten. Schön blaue Kryst., lösl. in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Hautz, A. 66. 280).

**$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich beim Abkühlen eines Gemisches von konz. wässerigen Lsgn. von  $1\text{CuCl}_2$  und  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Mitscherlich, J. pr. 19. 449; Graham, A. 29. 32). Durch Eindampfen von gleichen Vol. ges. Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Abkühlen kryst. zuerst das Doppelsulfat, sodann das Doppelchlorid (Vogel, J. pr. 2. 194). Durch Uebersättigen von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$ , Eindampfen des Filtr. und Krystallisation (Cap und Henry, J. Ph. 23. 617); die Reaktion verläuft nach:  $2\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{CuO}$ . Die Verbindung  $2\text{NH}_3 \cdot \text{CuO}$  zerfällt beim Erwärmen unter Entweichen von  $\text{NH}_3$  (Thompson).

Blaue, auch grünblaue Kryst., als Pulver hellblau (Cap und Henry l. c.); rein lichtblau (Heumann, Rep. 37. 304); zeisiggrün, luftbeständig (Vogel l. c.); tetragonal (Mitscherlich; auch Lehmann, Z. Kryst. 8. 437, 451), isomorph mit dem K-Salz (Rammelsberg, P. A. 94. 507); rhombische, durch Abstumpfung der Ecken hexagonal erscheinende Tafeln (Heumann l. c.); verhält sich bezüglich der Krystallisation wie das K-Salz; aus derselben Lsg. bilden sich rhombische und quadratische Kryst., letztere bei dem  $\text{NH}_4$ -Salz noch leichter als beim K-Salz (Wyrouboff, J. 1887. 538). Messungen von Kryst. siehe bei Kopp (Krystallogr.

1853. 160); über Brechungsverhältnisse Sénarmont (A. ch. [3] 33. 391), thermisches Verhalten Lang (A. W. 54. 2. Abth. 163). SG. 1,963 (Schiff), 1,977 (Kopp), 1,963 (Wyruboff). Bei 110 bis 120° entweicht alles H<sub>2</sub>O ohne Zersetzung des Salzes (Temme, Z. ges. Naturw. 10. 38); es entweicht dabei auch NH<sub>4</sub>Cl (Graham l. c.); wird unter H<sub>2</sub>O-Verlust grünlich, durch H<sub>2</sub>O-Aufnahme wieder blau; in höherer T. schmelzbar; zersetzt sich dabei unter Entweichen von HCl, NH<sub>4</sub>Cl und etwas Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Lösll. in H<sub>2</sub>O (Heumann); die Gefrierpunktserniedrigung von Lsgn. mit 6,3 bis 28,7 g Salz auf 100 g H<sub>2</sub>O ist nur unter der Annahme, dass die Lsg. das Salz CuCl<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>Cl·4H<sub>2</sub>O enthalte, der Menge gelösten Salzes proportional; sie beträgt für je 1 g dieses Salzes 0,373° (Rüdorff, P. A. 116. 64). Lösll. auch in Alk., besonders in der Wärme (Cap und Henry; Heumann).

Möglicherweise existirt das Salz auch mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O (Cap und Henry) und mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O (Heumann).

**CuCl<sub>2</sub>·LiCl·2,5H<sub>2</sub>O.** Beim Eingiessen einer konz. Lsg. von LiCl in konz. Lsg. von CuCl<sub>2</sub> scheidet sich zunächst kryst. CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ab, das sich auf dem Wasserbade löst, wobei die Flüss. eine rothbraune Färbung annimmt; aus dieser Lsg. bilden sich nach einiger Zeit durchsichtige, granatrothe Kryst. von der angegebenen Zusammensetzung. Wurde von Meyerhoffer (M. 13. 716) früher für CuCl<sub>2</sub>·LiCl gehalten; nach neueren Untersuchungen soll es aber 2H<sub>2</sub>O enthalten; es bildet sich nur bei grossem Ueberschuss von LiCl und enthält der granatrothen Farbe entsprechend das H<sub>2</sub>O wohl an LiCl, nicht an CuCl<sub>2</sub> gebunden. An feuchter Luft zersetzlich; wird durch H<sub>2</sub>O in seine Komponenten gespalten; schmilzt bei 130° zu einer fast schwarzen Flüss., in höherer T. entweicht H<sub>2</sub>O, dann Cl (Chassevant, C. r. 113. 646).

**CuCl<sub>2</sub>·CdCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O** entsteht durch freiwilliges Verdunsten, nicht Abdampfen, einer keine freie Säure enthaltenden Lsg. gleicher Mol. der Komponenten; feine, glänzende, grüne Nadeln, die beim Trocknen über CaO blau werden; luftbeständig, verwittert neben CaCl<sub>2</sub>; wird durch Erhitzen unter H<sub>2</sub>O-Abgabe braun, schmilzt in höherer T. zu einer dunkelbraunen Flüss., die zu einer graubraunen, krystallin. Masse erstarrt (v. Hauer, A. W. 17. 2. Abth. 331).

**CuCl<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** entsteht durch Erhitzen von wasserfreiem CuCl<sub>2</sub> bis zur beginnenden Rothglut (Vogel); durch Einwirkung von Luft auf Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; durch Mischen von CuCl<sub>2</sub> mit Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; durch Schütteln von Lsg. von CuCl<sub>2</sub> mit etwas metallischem Cu entstehen dunkelbraune, die beiden Chloride enthaltende Lsgn. (Proust).

**CuCl<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + NaCl** ist in fester Form nicht darstellbar; beim Erkalten einer kochend bereiteten Lsg. von 1CuCl<sub>2</sub> und 1Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 2NaCl scheidet sich beim Erkalten reichlich Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ab; durch Zusatz von gleichen Vol. Alk. und Ae. scheidet sich ein braunes Oel ab, das 2CuCl<sub>2</sub>, 1Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 6NaCl enthält; bei mehr NaCl enthält es 10 Mol. desselben (Sievert, Z. ges. Naturw. 26. 486).

**Kupferhypochlorit** Cu(ClO)<sub>2</sub>·CuCl<sub>2</sub> existirt nur in Lsg., wird durch Lösen von Cu(OH)<sub>2</sub> in wässriger Lsg. von HClO (Balard); durch Lösen von CuO in Cl-Wasser (Chenevix) erhalten; die ges. Lsg. ent-



hält auf 1 CuO 2Cl (Grouvelle). Entwickelt bei der Dest.  $\text{HClO}$ , wahrscheinlich auch O unter Abscheidung eines grünen Oxychlorides (Balard); die konz. Lsg. entfärbt selbst nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen noch Indigo (Grouvelle).

**Kupferchlorat**  $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von CuO in wässriger  $\text{HClO}_3$  (Vauquelain); durch Doppelzersetzung von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  (Wächter, J. pr. 30. 321). Schöne, grüne, an der Luft zerfliessliche Kryst., die sauer reagiren (Vauquelain); beim Eindampfen im Vakuum wird die Lsg. dunkelgrün, dickflüss., erstarrt in der Kälte krystallin., nur selten bilden sich deutliche Kryst., wahrscheinlich reguläre Octaëder (Wächter). Die Neutralisationswärme für  $(\text{CuO}, 2\text{HClO}_3 \text{ Aq}) = 15910 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Schmilzt bei  $65^\circ$ , zersetzt sich in wenig höherer T.; das unzeretzte, geschmolzene Salz erstarrt erst bei  $20^\circ$ ; bei  $100^\circ$  tritt Entwicklung von Gasblasen ein, von denen jede schwach detonirt; sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Alk. (Wächter). Durch Natriumamalgam nicht, durch Zn allein theilweise, durch Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig zu  $\text{CuCl}_2$  reduzirbar; die durch Zn allein bewirkte Reduktion wächst mit der T., auch bei Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  (Tommasi, Mon. scient. [3] 8. 829).

Bei vorsichtigem Erhitzen entsteht ein in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. grüner Körper, der über  $200^\circ$  weitere Zersetzung erleidet; lösl. in verd. Säuren, gibt keine Cl-Reaktion, entwickelt mit  $\text{HCl}$  Cl, beim starken Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl und O (Wächter), ist vielleicht ein basisches Salz.  $\text{KClO}_3$  gibt in kochender Lsg. mit Kupferacetat einen grünen, beim Auswaschen missfarbig werdenden Niederschlag, der bald in CuO übergeht (Casselmann, Fr. 4. 42).

**Kupferperchlorat** entsteht durch Lösen von CuO in wässriger Lsg. von  $\text{HClO}_4$  und Verdunsten der Flüss.; grosse, blaue, sauer reagirende, zerfliessliche Kryst.; auch lösl. in Alk.; mit der Lsg. getränktes Papier verpufft nach dem Trocknen auf glühenden Kohlen (Serullas, A. ch. 46. 306).

## Kupfer und Brom.

### Kupferbromür.

$\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ; MG. 285,98; 100 Thle. enthalten 44,20 Cu, 55,80 Br.

**Bildung und Darstellung.** Durch Einwirkung von Br-Dampf auf Cu in dunkler Glühhitze unter lebhafter Feuererscheinung (Berthelot, A. ch. 44. 385; Löwig); von in KBr gelöstem Br, von Lsg. von  $\text{CuBr}_2$ , von  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  auf Cu (Renault, C. r. 59. 319); durch Glühen von  $\text{CuBr}_2$  (Rammelsberg, P. A. 55. 246); durch Erhitzen einer verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Lsg. von 0,5 Mol.  $\text{CuSO}_4$  und 3 Mol. KBr mit Cu-Spähen bis zur nahezu vollständigen Entfärbung (Sandmeyer, B. 1883. 1633, 2650); durch Reduktion einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

und 4 Thln. NaBr oder KBr mit 1 Thl. Cu in Siedehitze und Eingiessen der entfärbten Flüss. in 15 bis 20 Thle.  $H_2O$ , das mit 1 bis 2 Thln. Essigsäure versetzt ist, und Auswaschen des Niederschlages mit essigsäurehaltigem  $H_2O$  (Denigès, C. r. 108. 567).

**Eigenschaften.** Geschmolzen graubraune (Löwig), grünbraune, auf dem Bruche krystallin. Masse, in dünnen Stücken durchscheinend (Berthemot l. c.). Färbt sich im Sonnenlichte, viel weniger im diffusen, deutlich blau (Renault l. c.). SG. 4,72. Schmilzt in Rothglut (Löwig); bei  $504^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 125). Im geschlossenen Gefässe nicht, an der Luft schwierig flüchtig (Löwig); zersetzt sich bei Luftabschluss selbst in hoher T. nicht, gibt beim Glühen an der Luft  $CuO$  (Berthemot l. c.). Die Bildungswärme für 1 Aeq.  $Cu_2 + Br_2 = 30000$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667); für  $(Cu^2, Br^2) = 49970$  cal., für  $(Cu^2O, 2HBr) = 60640$  cal., für  $(Cu^2O, 2HBr Aq) = 20760$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); die Verdrängungswärme bei Bildung aus  $Cu_2J_2$  für 1 Aeq.  $= 7300$  cal. (Berthelot l. c.). Unlös. in  $H_2O$ ; lösl. in wässriger  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $NH_3$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2S_2O_3$ ; wird durch kochende  $H_2SO_4$ , auch durch Essigsäure nicht zersetzt (Berthemot); am Lichte blau gewordenen  $Cu_2Br_2$  ist in  $NaCl$  und  $Na_2S_2O_3$  schwerlös. (Renault l. c.).

**Kupferbromürbromwasserstoff** entsteht durch Lösen von  $Cu_2Br_2$  in konz. wässriger  $HBr$ . Aus der farblosen Lsg. fällt  $H_2O$   $Cu_2Br_2$ ,  $FeSO_4$  Cu nach:  $Cu_2Br_2 + 3FeSO_4 = 2Cu + FeBr_2 + Fe_2(SO_4)_3$ ; die Lsg. selbst scheidet aus  $HgBr_2$   $Hg_2Br_2$ , aus  $AuCl_3$  und  $AuBr_3$  Au ab (Löwig).

### Kupferbromid.

$CuBr_2$ ; MG. 222,70; 100 Thle. enthalten 28,37 Cu, 71,63 Br.

**Bildung und Darstellung.** Durch Lösen von  $CuO$  in  $HBr$ , Abdampfen der Lsg. und Schmelzen des Rückstandes (Löwig); durch Verdunsten im Vakuum über  $H_2SO_4$  schwarze, dem J ähnliche, wasserfreie Kryst. (Rammelsberg, P. Ä. 55. 246); sonst schwarze, graphitähnliche Masse (Berthemot, A. ch. 44. 385). Entwickelt unter Rothglut die Hälfte des Br unter Hinterlassung von  $Cu_2Br_2$  (Rammelsberg l. c.); nach Carnelley und Williams (Soc. 37. 126) soll Sied. zwischen  $861$  und  $954^\circ$  liegen. Die Bildungswärme für  $(Cu, Br^2) = 32580$ , für  $(Cu^2Br^2, Br^2) = 15190$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); die Verdrängungswärme bei der Bildung von  $CuCl_2$  aus  $CuBr_2$  für 1 Aeq.  $3400$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667). Zerfliesslich; in  $H_2O$  mit smaragdgrüner Farbe lösl. Die Lsgn. von  $CuBr_2$  in  $H_2O$ , von  $CuO$  in  $HBr$ , von Cu in einem Gemenge von  $HBr$  und  $HNO_3$  geben beim Abdampfen unter Braunfärbung rektanguläre Säulen, auch grüngelbe Nadeln (Berthemot l. c.); zerfliesslich, in  $H_2O$  llösl., in mässig hoher T. schmelzend und unter  $H_2O$ -Abgabe in  $CuBr_2$  übergehend; die grüne, wasserhaltiges Salz enthaltende Lsg. wird beim Abdampfen, durch  $H_2SO_4$ , auch durch  $H_2O$ -entziehende Salze braun



(Löwig); die beim Verdünnen einer konz. Lsg. mit  $H_2O$  eintretende Farbenänderung ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden (Hartley, Ch. N. 29. 148).

**Kupferoxybromid**  $CuBr_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$  entsteht bei Einwirkung von  $H_2O$  auf festes, schwach basisches  $CuBr_2$  (Richards, Proc. Am. Ac. of Arts and Sciences 25; Ch. N. 63. 75); aus wässriger Lsg. von  $CuBr_2$  mit etwas  $NH_3$  (Löwig); beim Sättigen einer Lsg. von  $KBr$  mit  $Cu_2Br_2$  in der Wärme und Stehenlassen an der Luft (Brun, C. r. 109. 66). Vielleicht auch bei Einwirkung von Bromwasser auf  $CuO$  (Balard, J. pr. 4. 179).

Tiefgrüne, anscheinend quadratische Kryst. (Brun l. c.); smaragdgrüne, vielleicht triklone Kryst.; denen des Atakamit sehr ähnlich (Richards l. c.); blassgrünes Pulver (Löwig). Unlös. in  $H_2O$  (Brun, Richards); auch in Lsgn. von  $CuBr_2$  (Richards); lösl. in verd. Säuren und  $NH_3$  (Brun). Bei 210 bis 215° entweicht alles  $H_2O$ , auch etwas  $CuBr_2$ ; bei 240 bis 250° erfolgt Zersetzung (Brun). Die von Balard erhaltene Verbindung ist olivengrün, entwickelt aus  $NH_3$  freien N, wird durch  $CO_2$  und andere Säuren zersetzt, entwickelt über 100° O, Br und  $H_2O$ , enthält vielleicht  $Cu(BrO)_2$ .

**Kupferbromiddoppelsalze.**  $CuBr_2 \cdot 2NH_4Br \cdot 2H_2O$  entsteht durch Behandeln von Cu mit Bromwasser und Zusatz der berechneten Menge von  $NH_4Br$  als smaragdgrüne, anscheinend orthorhombische Kryst. (de Koninck, Z. ang. Ch. 1888. 507).

$CuBr_2 + Cu_2Br_2$ . Die Lsg. von  $CuBr_2$  verliert beim Abdampfen Br, wird braun, scheidet auf Zusatz von  $H_2O$   $Cu_2Br_2$  ab, färbt sich dabei wieder grün (Löwig).

**Kupferbromat**  $Cu(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$  entsteht durch Lösen von  $CuCO_3$  in wässriger Lsg. von  $HBrO_3$ . Undeutliche, blaugrüne Kryst. (Rammelsberg, P. A. 52. 92); die Flächen zumeist krumm, die Kanten abgerundet; SG. 2,583 (Topsoë, Gmelin-Kraut 3. 639). Verwittert nicht an der Luft, aber im Vakuum über  $H_2SO_4$  und gibt ein grünweisses Pulver; verliert bei 180° unter beginnender Dunkelfärbung die Hauptmenge  $H_2O$ , bei 200° alles  $H_2O$  und etwas Br, gibt beim Glühen  $CuO$  und  $CuBr_2 \cdot 3CuO$  (Rammelsberg l. c.).

$6CuO \cdot Br_2O_5 \cdot 10H_2O$  entsteht bei der Fällung des vorigen mit ungenügendem  $NH_3$ ; hellblauer Niederschlag, der bei 200° unter  $H_2O$ -Verlust graugrün wird (Rammelsberg, P. A. 55. 78).

## Kupfer und Jod.

### Kupferjodür.

$Cu_2J_2$ ; MG. 379,44; 100 Thle. enthalten 33,30 Cu, 66,70 J.

**Bildung und Darstellung.** Beim Erhitzen von fein vertheiltem Cu mit J. Bei Einwirkung von J-Dämpfen oder J-Lsg. auf Cu (Renault, C. r. 59. 319). Beim Erwärmen von Cu mit konz. HJ

(Rose, P. A. 4. 110); Bildung erfolgt, sobald in HJ freies J vorhanden; das  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  ist dann pulverförmig; wird die Ausscheidung von J durch eine Spur  $\text{H}_2\text{S}$  verlangsamt, so entstehen wohlausgebildete Tetraëder (Meusel, B. 1870. 123). Durch Fällung von in HCl gelöstem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit KJ (Sarpfati); bei Ueberschuss von HCl bleibt etwas  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  gelöst, bei zu wenig fällt etwas  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit aus (Buchner, Rep. 78. 8). Durch Zersetzung von  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Kupferglanz, mit HJ entstehen grössere grünlichgelbe Tetraëder, bisweilen mit Kombinationsflächen (Meusel l. c.). Durch Fällung eines CuO-Salzes mit KJ unter Freiwerden der Hälfte des J nach:  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2$ ; der Niederschlag ist mit Alk. zu waschen (Berthemot, J. Ph. 14. 614). Durch Fällung einer mit  $\text{SO}_2$  versetzten Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit KJ nach:  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{KJ} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (Duflos, A. 39. 253). Aus  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  fällt durch  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{SO}_2$  in warmer Lsg. ein bei  $40^\circ$  rother, bei  $70^\circ$  schwarzer Niederschlag, der keine Verbindung von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ , sondern nur ein Gemenge beider Jodüre ist (Meusel l. c.); derselbe ist eine Verbindung (Willm und Caventou, Bl. [2] 13. 194, 220); derselbe Körper entsteht auch beim Schütteln von J-haltigem  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  (siehe Hyperjodid) mit Hg und Krystallisation der Lsg. durch Verdunsten (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347). Durch Fällung von  $\text{CuSO}_4$  mit KJ bei Gegenwart von  $\text{FeSO}_4$  nach:  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 2\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (Soubeiran, J. Ph. 13. 427). Auf galvanischem Wege werden Kryst., und zwar Octaëder, erhalten (Becquerel l. c.). Wird in Peru im Grossen aus den Salpeter-Mutterlaugen dargestellt und kann zur Darstellung von KJ benutzt werden (Langbein, B. 1874. 765).

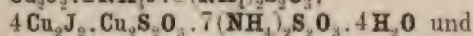
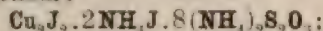
**Eigenschaften.** Weisses (Rose), meistens etwas bräunlich-weisses Pulver; gegen Licht weniger empfindlich als  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  (Renault l. c.). SG. 4,41 (Schiff). Beim Erhitzen gibt das lufttrockene Salz ungefähr  $1\text{H}_2\text{O}$  ab; schmilzt in Glühhitze, erstarrt zu einer braunen, zu grünlichem Pulver zerreiblichen Masse (Soubeiran l. c.). Sied. zwischen  $759$  und  $772^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 37. 126). Die Bildungswärme für 1 Aeq.  $(\text{Cu}^2 + \text{J}^2) = 16900$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 20. 504); früher (C. r. 86, 87)  $= 21900$  cal. gefunden; für  $(\text{Cu}^2, \text{J}^2) = 32520$  cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJ}) = 72150$  cal., für  $(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJAq}) = 33730$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Unlös. in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ; lösl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KCN}$ . H in Glühhitze zersetzt es unvollständig (Rose l. c.);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  und J (Soubeiran l. c.);  $\text{HNO}_3$  in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NO}$  und J (Soubeiran). Beim Kochen mit Sn und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen Cu und  $\text{SnJ}_2$  (Berthemot l. c.). Alkalien und Alkalikarbonate zersetzen es in  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter Bildung von Jodid,  $\text{CO}_2$  wird frei (Berthemot); die Carbonate der alkalischen Erden, auch  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  wirken nicht ein (Berthemot). Zn und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzen es wie Sn (Berthemot); die Zersetzung ist vollständig (Jörgensen l. c.); ebenso die durch Fe. Durch Glühen mit  $\text{MnO}_2$  entstehen CuO und J (Soubeiran l. c.).

**Kupferjodürjodkalium** entsteht durch galvanische Zersetzung von  $\text{CuSO}_4$  und KJ (vergl.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NaCl}$ ) als weisse, unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  zersetzliche Nadeln (Becquerel, A. ch. 41. 33).



**Kupferjodürjodammonium**  $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von 10 bis 15 g  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit einer Lsg. von 100 g  $\text{NH}_4\text{J}$  in ca. 200 g  $\text{H}_2\text{O}$  und nach erfolgter Auflösung mit überschüssigen Cu-Spähen. Die auf drei Viertel des ursprünglichen Vol. eingedampfte farblose Lsg. scheidet lange, weisse Nadeln des Salzes ab; in der Mutterlauge einige Tage haltbar, weiterhin sich bräunend, an der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  zersetzlich.  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. scheiden  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  ab (Saglier, C. r. 104. 1440).

**Verbindungen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .** Durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  in alkalischen Lsgn. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  sind folgende krystallin. Verbindungen darstellbar:



$\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; auch ähnliche K- und Na-Verbindungen (Brun, C. r. 114. 667).

**Kupferjodid** (vielleicht Kupferhyperjodid)  $\text{CuJ}_2$  scheint in Lsgn. existenzfähig. Beim Digeriren von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  mit alkoholischer Lsg. von J bei ca. 30° werden erhebliche Mengen desselben gelöst; die Lsg. enthält ziemlich genau 1  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  auf 9 J; durch Erwärmen wird  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  daraus ausgeschieden; die mit Alk. versetzte Cu-Lsg. wird nicht durch  $\text{H}_2\text{O}$ , wohl aber durch alkoholisches KJ gefällt; mit Hg geschüttelt scheidet sie  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  aus, das Filtr. enthält angeblich eine Verbindung von  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  (Jørgensen, J. pr. [2] 2. 347). Lsgn. von KJ geben mit  $\text{CuSO}_4$  bei einem Gehalt von 1% KJ nach einigen Sekunden, von 0,33% nach ca. 10 Min., von 0,25% überhaupt keine Fällung von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ; aus der letzten scheidet sich nach einer Stunde J unter schwacher Gelbfärbung aus; konzentrierte Lsgn., aus denen sich  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  und J ausgeschieden haben, werden auf Zusatz von hinreichend viel  $\text{H}_2\text{O}$  klar unter Verschwinden des  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  und des J. Eine konz. Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  wird erhalten durch Digeriren von überschüssigem  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und J in der Wärme, bis alles J gelöst, und Zusatz von so viel  $\text{H}_2\text{O}$ , dass Stärkekleister nicht mehr gebläut wird; die filtr. Flüss. reagiert sehr schwach sauer, wird beim Kochen nicht verändert, verliert aber beim Eindampfen J;  $\text{AgNO}_3$  bringt nur Opalisiren hervor, nach mehreren Stunden entsteht ein gelatinöser, auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HNO}_3$  sofort flockiger Niederschlag; die Lsg. zeigt die Reaktionen der CuO-Salze; Stärkelsg. wird erst auf Zusatz von  $\text{FeSO}_4$  oder selbst nur Spuren von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebläut (Traube, B. 1884. 1064). Durch Digestion von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und J in gut verschlossenen Gefässe durch einige Minuten bei 80° können nur Lsgn. mit bis 0,82 g Gehalt pro 100 ccm, konzentrierte dagegen nicht erhalten werden (Carneggie, Ch. N. 59. 57).

Nach Guyard (Mon. scient. [3] 13. 1011) soll aus einer blauen ammoniakalischen Lsg. von CuO-Salzen mit  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$  nach wenigen Minuten eine granatrothe, krystallinische Verbindung von  $\text{CuJ}_2$  und Jodstickstoff,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{J}_2$ , entstehen, die trocken sehr beständig, durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich, durch  $\text{NH}_3$ -Lsg. in eine blaue  $\text{CuJ}_2$ -Lsg. und zurückbleibenden  $\text{N}_2\text{H}_4\text{J}_2$ , durch gelindes Erhitzen in  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , J und die Zersetzungsprodukte des Jodstickstoffs gespalten wird.

**Kupferjodat**  $3\text{Cu}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen des Hydroxyds  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Lsg. von  $\text{HJO}_3$ . Grünlichgraues Pulver (Millon, A. ch. [3] 9. 400).

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{HJO}_3$  oder  $\text{NaJO}_3$  nach längerem Stehen als weisser Niederschlag (Pleischl); die Fällung erfolgt nur bei grosser Konzentration; der Niederschlag ist blaugrün (Rammelsberg, P. A. 44. 569). Durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Rammelsberg), von  $\text{CuCO}_3$  (Millon) in verd. Lsg. von  $\text{HJO}_3$ , oder durch Eingiessen der Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in die Lsg. von  $\text{HJO}_3$ ; der sehr voluminöse, blassbläuliche Niederschlag löst sich beim Umrühren, durch ruhiges Absetzen oder Erwärmen wird er körnig, dunkler, unlösl. (Millon). Hellblau, körnig; verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $240^\circ$ ; entwickelt in höherer T. J und O unter Zurücklassung von  $\text{CuO}$ ; in  $\text{HCl}$  lösl. unter Entwicklung von  $\text{Cl}$ ;  $\text{NH}_3$  fällt daraus Jodstickstoff; lösl. in 302 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , 154 Thln. von  $100^\circ$ ; lösl. mit dunkelblauer Farbe in  $\text{NH}_3$  (Millon).

$6\text{CuO} \cdot 3\text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Uebergiessen von geglühtem  $\text{CuO}$  mit Lsg. von  $\text{HJO}_3$  ohne sichtbare Veränderung des  $\text{CuO}$  erhalten; geht durch Kochen mit  $\text{HJO}_3$  in  $3\text{Cu}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über (Millon l. c.).

**Kupferperjodat**  $2\text{CuO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in  $\text{HJO}_4$ ; zuerst scheidet sich  $5\text{CuO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ab, zuletzt beim freiwilligen Verdunsten obiges Salz. Dunkelgrüne Krystallaggregate, durch  $\text{H}_2\text{O}$  anscheinend zersetzlich; darin unlösl. (Rammelsberg, P. A. 134. 519).

$4\text{CuO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird durch Vermischen von  $\text{CuSO}_4$  mit normalem  $\text{NaJO}_4$  erhalten (Langlois, A. ch. [3] 34. 257); ebenso aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Benckiser, A. 17. 260). Aus verd. Lsgn. entsteht kein Niederschlag. Wird erhalten durch Eindampfen von verd. Lsg. von  $\text{NaJO}_4$  mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. zur Trockne und Ausziehen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder beim Erwärmen von trockenem  $\text{NaJO}_4$  mit Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  (Lautsch, J. pr. 100. 85); aus  $\text{CuCO}_3$  und  $\text{HJO}_4$  in mässigem Ueberschuss (Langlois l. c.). Zeisiggrün (Benckiser), krystallin. (Lautsch), wird beim Erwärmen gelblich; lösl. in verd.  $\text{HNO}_3$  (Benckiser).

$4\text{CuO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und normalem  $\text{NaJO}_4$  scheidet sich zuerst das vorige Salz, aus dem blauen, sauren Filtr. mikroskopische dunkelgrüne Kryst. von diesem Salze aus (Rammelsberg l. c.).

$5\text{CuO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Eintragen von  $\text{CuCO}_3$  in wässrige Lsg. von  $\text{HJO}_4$  sofort als grünes Pulver ab; beim Lösen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in wässriger Lsg. von  $\text{HJO}_4$  scheidet es sich zuerst ab. Wird bei  $200^\circ$  unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust bräunlich, entwickelt, bei Luftabschluss erh.,  $\text{H}_2\text{O}$ , O und etwas J (Rammelsberg l. c.).

## Kupfer und Fluor.

**Kupferfluorür**  $\text{Cu}_2\text{F}_2$  entsteht durch Einwirkung von überschüssiger wässriger  $\text{HFl}$  auf  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ , Filtriren, Waschen mit Alk., Abpressen und Trocknen (Berzelius, P. A. 1. 28); nach dieser Methode entsteht kein  $\text{Cu}_2\text{F}_2$ , sondern ein Gemenge von  $\text{CuFl}_2$  und  $\text{Cu}$  (Mauro,



Z. angew. Ch. 2, 25). Metallisches Cu löst sich so gut wie nicht in HFl (Berzelius l. c.). Nach Poulenc (C. r. 116, 1446) entsteht es aus  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  durch gasförmigen HFl, auch bei der Dissociation von  $\text{CuFl}_2$ . Rother Niederschlag; schmilzt in höherer T., färbt sich dabei schwarz, wird beim Erkalten wieder scharlachroth. In trockenem Zustande luftbeständig, der feuchte Niederschlag verändert sich an der Luft unter Gelbfärbung nach:  $2\text{Cu}_2\text{Fl}_2 + \text{O} = 2\text{CuFl}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$  oder unter Grünfärbung nach:  $2\text{CuFl}_2 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{CuFl}_2 \cdot \text{CuO}$ . Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und HFl; lösl. in konz. HCl mit schwarzer Farbe, durch  $\text{H}_2\text{O}$  daraus als weisses, dann rosenroth werdendes Pulver fällbar (Berzelius l. c.). Nach Poulenc (l. c.) ist geschmolzenes  $\text{Cu}_2\text{Fl}_2$  eine krystallin., rubinrothe Masse; durch Verflüchtigen wird es als leichtes, dunkelrothes Pulver erhalten, das an der Luft unter Bildung von  $\text{CuFl}_2$  blau wird;  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt ebenso; siedende HCl löst es, die Lsg. wird durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  nicht gefällt.

**Kupferfluorid**  $\text{CuFl}_2$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Fl}$  auf das wasserhaltige Salz und Vertreiben des  $\text{NH}_4\text{Fl}$  bei  $260^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strome, auch durch Einwirkung von HFl auf CuO oder wasserhaltiges  $\text{CuFl}_2$  bei  $400^\circ$ . Amorphes, weisses Pulver; durch Erhitzen in einem Strome von HFl auf  $500^\circ$  geht es in eine durchscheinende, krystallin. Masse über; färbt sich an der Luft durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  grünblau; lös. in HCl, HFl,  $\text{HNO}_3$ ; beim Erhitzen auf  $300^\circ$  bei Luftzutritt geht es vollständig in CuO über (Poulenc l. c.).

$\text{CuFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Abdampfen der blauen Lsg. von CuO oder  $\text{CuCO}_3$  in überschüssiger wässriger HFl als kleine, hellblaue Kryst. (Scheele; Gay-Lussac und Thénard; Berzelius). Bei Ueberschuss von  $\text{CuCO}_3$  entsteht  $\text{CuFl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Durch Zusatz von Alkali zur Lsg. von  $\text{CuCO}_3$  in wässriger HFl als hellblauer, krystallin. Niederschlag (Balbiano, G. 14, 74). In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlös., geht durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CuFl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  über; ebenso beim Aufbewahren unter Entwicklung von HFl (Balbiano l. c.). Absorbirt  $\text{NH}_3$  unter Bildung von sehr unbeständigem  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Fl} \cdot 2\text{NH}_3$  (Balbiano), vereinigt sich mit Fluoralkalien zu schwach gefärbten Doppelsalzen (Berzelius; Unverdorben, N. Tr. 9, 1, 34).

**Kupferoxyfluorid**  $\text{CuFl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Digeriren von überschüssigem  $\text{CuCO}_3$  mit wässriger HFl; durch Zersetzung von  $\text{CuFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius l. c.); durch Zersetzung von  $\text{CuSO}_4$  mit KFl nach:  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})\text{Fl} + \text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{HFl}$ ; auch aus  $\text{CuCl}_2$  mit KFl (Balbiano l. c.). Blassgrünes, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlös. Pulver (Berzelius l. c.), völlig amorphes, hellgrünes Pulver, das beim Glühen unter Entwicklung von HFl in CuO übergeht (Balbiano l. c.). Absorbirt  $\text{NH}_3$  unter Bildung von sehr unbeständigem, dunkelblauem  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Fl} \cdot 2\text{NH}_3$  (Balbiano).

$\text{CuFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$ , blass blaugrüne, körnige, in  $\text{H}_2\text{O}$  lös. Kryst.

## Kupfer und Schwefel.

### Kupfersulfür.

$\text{Cu}_2\text{S}$ ; MG. 158,34; 100 Thle. enthalten 79,80 Cu, 20,20 S.

Vorkommen. Natürlich als Kupferglanz.

Bildung und Darstellung. Durch direkte Vereinigung der Elemente: beim Zusammenreiben von aus  $\text{CuCO}_3$  mit H reduzierten Cu und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneter Schwefelmilch im Verhältniss von 2 zu 1 At.; sobald das Gemenge homogen, erfolgt auch bei Vermeidung jeder T.-Erhöhung durch den Druck unter bis zum Glühen sich steigernder Erhitzung Vereinigung; bei geringen Abweichungen von den genauen Mengen erfolgt die Vereinigung nicht, auch nicht beim Reiben in erw. Reibschale; bei 20 bis 25° tritt Vereinigung ein, wenn die beiden Elemente selbst nicht getrocknet sind; bei längerem Reiben reagieren auch Schwefelblumen (Winkelblech, A. 21. 34). Durch Zusammenpressen eines Gemenges von Cu und S bei 7000 Atm. erfolgt bei einmaligem Pressen Vereinigung von 14,09%, bei zweimaligem von 28,20%, bei viermaligem von 40,08%, bei sechsmaligem von 56,89% (Spring, Bl. [2] 41. 492). Dünnes Cu-Blech verbrennt in S-Dampf unter lebhafter Feuererscheinung; 8 Thle. Kupferfeile vereinigen sich mit 3 Thln. gepulvertem S beim Erhitzen unter Feuererscheinung; kompaktes Cu der Wirkung von S-Dämpfen ausgesetzt, überzieht sich mit einer Schale von  $\text{Cu}_2\text{S}$ , aus der sich das unveränderte Cu wie aus einem Futteral herausziehen lässt (Warren, Ch. N. 57. 95). Beim Glühen von CuO mit S (Proust), von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO, CuS, CuO-Salzen mit S gemischt im H-Strome (Rose, P. A. 110. 120; Buchner, A. 80. 363); trockenes  $\text{CuSO}_4$  gibt im Kohlentiegel zum Weissglühen erh.  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit etwas Cu (Berthier, A. ch. 22. 236). Bei der Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Cu neben  $\text{SO}_2$  (Maumené, A. ch. [3] 18. 312); dabei entsteht, so lange Metall vorhanden, ausser  $\text{SO}_2$  und  $\text{CuSO}_4$  nur  $\text{Cu}_2\text{S}$ , das zuerst braun, dann schwarz aussieht; wenn alles Metall gelöst, erfolgt Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Kliche, A. P. 228. 374); darüber siehe bei Eigenschaften. Durch Einwirkung von  $\text{K}_2\text{S}$  auf ein gelöstes CuO-Salz bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei ca. 200°; Produkt amorph (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 166). Kryst.  $\text{Cu}_2\text{S}$  entsteht beim Zusammenschmelzen grosser Mengen von Cu und S (Mitscherlich, P. A. 28. 157); durch Einwirkung von  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  auf  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in höherer T., indem das  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  bei 180°  $\text{CS}(\text{NH}_3)_2$  Sulfoharnstoff, dieser selbst in etwas höherer T.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  gibt (Weinschenk, Z. Kryst. 17. 486); in hoher T. aus dampfförmigem  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Durocher, C. r. 32. 823). Die Bildung des natürlichen  $\text{Cu}_2\text{S}$  muss nicht durch Reduktion von  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  durch organische Körper erfolgt sein, ist vielmehr auf die Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Kiese bei 120° und unter Druck zurückzuführen (Burghardt, Ch. N. 37. 49).



Eigenschaften. Natürliches  $\text{Cu}_2\text{S}$  kryst. rhombisch, künstliches in regulären Kryst. (Mitscherlich l. c.; Gurlt, Künstl. Mineralien. Freiberg 1857. 25). Bleigrau, auch blau oder grün angelauten. SG. des natürlichen 5,5 bis 5,8; 5,731 (Schröder, J. Min. 1875. 475); des künstlichen 5,9775 (Karsten). Leichter schmelzbar als Cu. Nichtleiter der Elektrizität (Hittorff, P. A. 84. 7). Ueber thermoelektrisches Verhalten siehe Becquerel (C. r. 60. 313); seine Stellung in der Spannungsreihe ist von FeS als + Ende gegen Graphit als - Ende gehend unmittelbar nach PbS als Bleiglanz (Skey, Ch. N. 23. 255). Die Bildungswärme für  $(\text{Cu}^2, \text{S}) = 20270$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für  $(\text{Cu}^2\text{O}, \text{H}^2\text{S Aq}) = 38530$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1).

Zersetzt sich beim Glühen unter Luftabschluss in Cu und CuS (Hittorff l. c.), wird angeblich nicht verändert. H wirkt bei Glühhitze nicht ein (Rose l. c.; auch Donath und Schweder, D. 236. 327). An der Luft erh. verbrennt es zu CuO, CuSO<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub>. Wasserdampf ist in Rothglut fast ohne Wirkung; in Rothglut entstehen Cu, H und S (Regnault, A. ch. 62. 378). Cl zersetzt in höherer T. sehr langsam (Rose, P. A. 42. 540). HCl löst in Siedehitze schwierig unter Bildung von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und HCl. Polysulfurete von K und NH<sub>4</sub> lösen zu Cu<sub>2</sub>K<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und Cu<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>7</sub>; Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nimmt dunkelbraune Färbung an, bildet jedoch kein Salz (Priwoznik, B. 1873. 1291). Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt nach:  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuS} + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Pickering, Soc. 33. 112). Die Wirkung geht noch weiter nach:  $\text{CuS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Kliche l. c.). HNO<sub>3</sub> löst in der Kälte die Hälfte des Cu als Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Hinterlassung von CuS, in der Wärme vollständig unter Abscheidung von S. PH<sub>3</sub> zersetzt in Glühhitze sehr langsam in Cu<sub>3</sub>P<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S (Rose l. c.). C, auch CO verändern es fast nicht (Donath und Schweder l. c.); beim Schmelzen von Cu<sub>2</sub>S mit Kohle und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird etwas Cu abgeschieden; bei 10 Thln. Cu<sub>2</sub>S und 7 Thln. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die Hälfte, die andere Hälfte vereinigt sich mit dem gebildeten Na<sub>2</sub>S; bei 1 Thl. Cu<sub>2</sub>S und 4 Thln. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Weissglut im Kohlentiegel nahezu alles Cu (Berthier, A. ch. 33. 160). NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> scheiden beim Schmelzen etwas Cu ab; Karbonate allein wirken nicht. PbO wirkt beim Schmelzen nach:  $\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{PbO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 3\text{Pb}$  (Berthier, A. ch. 39. 246). CuO reagirt leicht nach:  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$  oder nach:  $\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{CuO} = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ; überschüssiges Cu<sub>2</sub>S bleibt unverändert (Karsten, Schw. 66. 401). AgNO<sub>3</sub> reagirt nach:  $\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{AgNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_2$  (Schneider, P. A. 152. 471). Fe zersetzt unvollkommen unter Bildung von Fe-haltigem Cu, Cu-haltigem Fe und CuS (Karsten l. c.); es bildet sich Cu<sub>2</sub> + FeS (Donath und Schweder l. c.). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirkt fast nicht (Karsten), Ni ebenfalls nicht (Donath und Schweder).

**Kupferoxysulfür** 2Cu<sub>2</sub>S.CuO entsteht bei der Darstellung von SO<sub>2</sub> aus Cu und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neben Oxysulfiden; das sich ausscheidende schwarze Pulver ist, wenn ein Fünftel der SO<sub>2</sub> entwickelt ist, angeblich diese Verbindung (Maumené, A. ch. [3] 18. 311); vergl. oben bei Eigenschaften des Cu<sub>2</sub>S, auch bei Oxysulfid.

**Verbindungen des Kupfersulfür mit Sulfiden.**  $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  bildet sich beim Glühen von  $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  in der Retorte als leberbraunes Pulver (Berzelius, A. 46. 252).

$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  entsteht beim Glühen von  $\text{CuS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  in der Retorte unter Entwicklung von  $\text{P}_2\text{S}_5$ , dann einem S-reicheren Produkte, als leberbrauner Körper; färbt sich durch Reiben heller, zerfällt beim Glühen an der Luft in  $\text{SO}_2$  und eine schwarze Masse; entsteht auch aus in  $\text{NH}_3$  gelöstem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{P}_2\text{S}_5$  (Berzelius l. c.).

$2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  bildet sich durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf Kupferpolysulfid (vergl. dieses) unter starker Wärmeentwicklung; der Ueberschuss von  $\text{P}_2\text{S}_5$  wird im H-Strome bei gelinder Wärme verjagt. Dunkelgelbes Pulver, gibt durch Erhitzen in der Retorte  $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ , ist an der Luft entzündlich und verbrennt mit schwacher P-Flamme (Berzelius l. c.).

$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$  kommt natürlich als Binnit vor, kryst. regulär. SG. 4,48. Metallglänzend, an frischen Bruchflächen schwarz (Uhrlaub, P. A. 94. 117; Stockar-Escher in Kenngott, Uebers. der Resultate min. Forsch. 1856. 57. 174).

$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  findet sich natürlich als Enargit, kryst. rhombisch (Dauber, P. A. 92. 237). SG. 4,36 bis 4,45. Metallglänzend, grau bis eisenschwarz. Analysen siehe bei Plattner (P. A. 80. 383), Field (Sill. [2] 27. 52), Kobell (Münch. A.-B. 1. 161), Tailor (Proc. Acad. Philad. 1857. 168), Genth (Sill. [2] 23. 420), Luthe und Rammelsberg (Z. geol. Ges. 18. 241), Burton (Dana's Syst. 5. Aufl. 108).

$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  findet sich natürlich als Kupferantimonglanz, Chalkostibit; kryst. rhombisch. SG. 4,75 bis 5,02. Metallglänzend, blei- bis eisengrau. Analysen bei Rose (P. A. 35. 357), Richter, B. H. Z. 1857. Nr. 27).

$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$  kommt natürlich als Wittichenit vor; kryst. rhombisch, isomorph mit Bournonit (Breithaupt). SG. 4,3 bis 5,0. Stahlgrau bis zinnweiss. Analysen bei Klaproth (Beitr. 4. 91), Schenck (A. 91. 232), Tobler (l. c. 94. 207), Schneider (P. A. 93. 305, 472; 97. 476; 127. 302), Hilger (A. 125. 144).

$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3$ , natürlich als Klaprothit (Petersen, P. A. 130. 64).

$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ , natürlich als Kupferwismuthglanz, Emplektit, kryst. rhombisch (Weissbach, P. A. 128. 435). SG. 5,137 bis 5,263. Metallglänzend, grau bis zinnweiss. Analysen bei Schneider (P. A. 90. 166), Petersen (J. Min. 1869. 847). Bildet sich aus  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ ; nach dem Schmelzen und Erstarren lichtgrauweisse bis zinnweisse Masse, auch kleine Kryst. SG. 6,10 bei  $15^\circ$  (Schneider, J. pr. [2] 40. 564).

$4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S}$  bildet sich aus frisch gefälltem  $\text{CuS}$  bei mehrstündiger Einwirkung von  $\text{K}_2\text{S}$ -Lsg., bei Siedehitze fast augenblicklich, auch aus metallischem  $\text{Cu}$  durch Eintauchen in  $\text{K}_2\text{S}$ -Lsg.; im geschlossenen Gefässe hört die Bildung auf, sobald der in der Flüss. und der Flasche vorhandene  $\text{O}$  verbraucht ist, nachdem in erster Reaktion  $\text{CuS}$  und  $\text{KOH}$  entstehen. Feine, glänzende, grünlich schillernde Kryst., die bei Siedehitze entstehenden feinen Nadelchen bronzefarbig, metallglänzend. Die Wirkung des  $\text{K}_2\text{S}$  ist von einer kleinen Wärmeentwicklung begleitet,



herrührend von der Zersetzung von  $\text{CuS}$  in  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$  (Ditte, C. r. 98. 1429).

**$\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CaS}$ .** Beim Weissglühen von 10 Thln. trockenem  $\text{CuSO}_4$  mit 5 Thln. kryst. Gyps im Kohlentiegel entsteht ein geschmolzenes, blasiges, bleigraues Doppelsulfid, dem Essigsäure unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{CaO}$  entzieht (Berthier, A. ch. 22. 247).

**$\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{BaS}$ .** Beim Erhitzen von 10 Thln. geglühtem  $\text{CuSO}_4$  und 5 Thln.  $\text{BaSO}_4$  im Kohlentiegel bildet sich ein dichtes, sprödes, sehr blätteriges, bleigraues, einige Cu-Körner enthaltendes, schnell an der Luft verwitterndes Doppelsulfid (Berthier l. c.).

**$\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{MgS}$**  vereinigen sich durch Erhitzen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  im Kohlentiegel; die geschmolzene Masse enthält  $\text{MgO}$  (Berthier).

**$9\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS}$**  wird durch Zusammenschmelzen von 3 Thln.  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit 1 Thl. Bleiglanz in Weissglut im Kohlentiegel erhalten (Fournet).

**$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{PbS}$** , natürlich als Alisonit, ist tief indigblau. SG. 6,1. Analyse bei Field (Sill. [2] 27. 387).

**$9\text{Cu}_2\text{S} \cdot 5\text{PbS}$**  ist als blätteriges, bleigraues Hüttenprodukt beobachtet (Cotta, J. 1851. 827).

**$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS}$**  entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Thle.  $\text{Cu}_2\text{S}$  und Bleiglanz. Schwarze, strahlige Masse (Fournet). Beim Zusammenschmelzen von  $\text{PbS}$  mit selbst grossem Ueberschuss von Cu entsteht neben einer Cu-Pb-Legirung stets eine Verbindung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{PbS}$  (Karsten).

**$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{PbS}$**  kommt natürlich als Bournonit vor; rhombisch, Krystallformen bei Zirkel (A. W. 45. 2. Abth. 431); metallglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz. SG. 5,7 bis 5,9. Analysen bei Rose (P. A. 15. 573), Sinding (Rammelsberg's Hdw. 123), Rammelsberg (P. A. 77. 253), Kuhlemann (Z. f. ges. Naturw. 8. 500), Field (Soc. 14. 158), Dufrénoy (A. Min. [3] 10. 371). Hierher gehört auch der Wölchit von Schrötter (Z. Phys. Math. 8. 284).

**$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{PbS}$** , natürlich als Aikinit, Nadelierz, ist rhombisch, metallglänzend, schwärzlich bleigrau. SG. 6,1 bis 6,8. Analysen bei Frick (P. A. 31. 529), Chapman (Phil. Mag. [3] 31. 541), Hermann (J. pr. 75. 452).

**$\text{Cu}_2\text{S} \cdot 8\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 4\text{PbS}$** , natürlich als Chiviatit, ist derb, metallglänzend, bleigrau. SG. 6,92. Analyse bei Rammelsberg (P. A. 88. 320).

### Kupfersulfid.

$\text{CuS}$ ; MG. 95,16; 100 Thle. enthalten 66,39 Cu, 33,61 S.

**Vorkommen.** Natürlich als Kupferindig oder Covellit (Covelli, A. ch. 35. 105; auch Walchner, Schw. 49. 158; v. Hauer, A. W. 12. 2. Abth. 22); auf einer keltischen Bronzeaxt und als Ueberzug auf einem Stücke Cu vom Hallstädter Salzberg (v. Hochstetter, A. W. 79. 2. Abth. 122); als Cantonit (Genth, Sill. [2] 23. 417).

**Bildung und Darstellung.** Durch dreimaliges Pressen eines Gemenges von Cu und S unter 6500 Atm. (Spring, Bl. Ac. Belg. [3] 5.

492); unter 7000 Atm. entstehen durch eine Pressung 8,49%, durch zwei 16,95%, durch vier 24,02%, durch sechs 34,60% CuS (Spring, Bl. [2] 41. 492). Aus metallischem Cu und  $H_2SO_4$  neben  $SO_2$ . Aus  $Cu_2S$  durch Einwirkung von kalter, konz.  $HNO_3$  und Entfernen des gebildeten  $Cu(NO_3)_2$  durch  $H_2O$  (Faraday, Soc. 21. 183). Aus  $Cu_2S$  beim Erhitzen mit Schwefelblumen bis unter den Sied. des S (Hittorff, P. A. 84. 11). Durch Einwirkung von Schwefelmilch auf mit  $SO_2$  versetzte Lsgn. von  $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$  oder  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ , schneller beim Kochen (Parkmann, Sill. [2] 33. 328); durch Kochen von Kupferchlorid-, Sulfat-, Nitrat-Lsgn. mit S erfolgt die Bildung nicht wie bei den Ag-Salzen, was im ungleichen thermischen Verhalten begründet ist (Filhol und Senderens, C. r. 93. 152). Durch Einleiten von  $H_2S$ -Gas in Lsgn. von CuO-Salzen. Auf Zusatz einer konz. Lsg. von Gummi arabicum geben solche Lsgn. keine Fällung (Lefort und Thibault, Pharm. J. Trans. [3] 13. 301). Kryst. CuS entsteht bei der Einwirkung von  $(NH_4)SCN$  auf  $CuSO_4$  bei Tn. über  $180^\circ$  (Weinschenk, Z. Kryst. 17. 486).

Eigenschaften. Natürliches CuS als Covellit ist selten kryst., gewöhnlich derb; hexagonale Tafeln (Weinschenk l. c.). SG. 4,59 bis 4,64; 4,611 bei  $16^\circ$  (v. Hochstetter; nach Versuchen von Berwerth l. c.); als Cantonit in Würfeln kryst. (Genth l. c.); halbmattglänzend, indigblau, auch dunkler. Durch Fällung braunschwarze Flocken, die beim Trocknen grünschwarz werden; durch Schmelzen dunkelblaue Masse. Durch Fällung mit  $H_2S$  dargestelltes und im Vakuum getrocknetes CuS ist nicht schwarz, sondern schön dunkelgrün; schweisst beim Komprimiren unter 6500 Atm. zu Blöcken von tiefblauem metallischem Glanze zusammen (Spring, B. 1883. 1142). SG. des bei  $100^\circ$  bei Luftabschluss getrockneten 4,1634 (Karsten). Die Bildungswärme für 1 Aeq.  $(CuO + H^2S) = 15800$  cal. (Berthelot, C. r. 78. 1175); für  $(Cu, S) = 9760$  cal., für  $(CuO, H^2SAq) = 31760$  cal., für  $(CuN^2O^4Aq, H^2SAq) = 16420$  cal. (Thomson, Thermochem. Unters. 3. 320; J. pr. [2] 19. 1).

Geht durch Glühen bei Luftabschluss, vollständig jedoch erst bei voller Rothglut in  $Cu_2S$  über (Hittorff l. c.; vergl.  $Cu_2S$ ); H verwandelt es leicht in  $Cu_2S$  (Brunner, Inst. 1844. 301); zuerst entsteht  $Cu_3S_2$ , bei über  $600^\circ$  auch Cu (Pickering, Soc. 39. 401); wird an feuchter Luft zu  $CuSO_4$  oxydirt; durch  $O_2$  desgleichen (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186); HCl, wenn heiss und konz., löst es schwierig zu  $Cu_2Cl_2$  unter Bildung von  $H_2S$  (A. W. Hofmann, A. 115. 286); Sulfide von Alkalimetallen lösen es nicht, Natrium- und Ammoniumsulfosalze von As, Sb, Sn, Mo, Wo, V bemerklich (Storch, B. 1883. 2015);  $SO_2$  löst nicht;  $H_2SO_4$ , wenn heiss und verd., löst nicht (Hofmann l. c.), konz.  $H_2SO_4$  zersetzt es nach:  $CuS + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + S + H_2O$  (Pickering, Soc. 33. 112);  $HNO_3$  löst in der Wärme zu  $Cu(NO_3)_2$  unter Abscheidung von S, auch unter Bildung von  $H_2SO_4$  (Hofmann l. c.); CO verwandelt es in der Hitze in  $Cu_2S$ , scheidet bei  $300$  bis  $350^\circ$  auch Metall ab (Pickering, Soc. 39. 401); KCN löst es leicht, KOH nicht,  $K_2CO_3$  löst es (Berzelius); aus  $AgNO_3$  wird durch CuS  $Ag_2S$  gefällt.

Kolloidales CuS nennt Spring (B. 1883. 1142) das in einem eigenthümlichen Zustande von Lsg. oder feinsten Vertheilung befud-



liche  $\text{CuS}$ , welches durch vollständige Fällung einer  $\text{NH}_3$ -haltigen Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Auswaschen des Niederschlages durch Dekantation mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  während mehrerer Wochen bis zum Aufhören der Reaktion auf  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entsteht. Das  $\text{CuS}$  geht dabei allmählich in Lsg. unter Bildung einer grün fluorescirenden, schwarzen Flüss., die ohne Veränderung gekocht werden kann; beim Eindampfen der Lsg. hinterbleibt ein schwarzer Firniss; kleine Mengen von Salzen veranlassen, besonders rasch in der Wärme, Ausscheidung des gelösten  $\text{CuS}$ ; im Vakuum getrocknetes  $\text{CuS}$  zeigt keine Löslichkeit. Nach Ebell (B. 1883. 2429) ist kein wirklicher Lösungszustand, nur eine besondere Art von Aufschlemmung in Folge feinsten Vertheilung anzunehmen. In einer späteren Mittheilung hält Spring (Spring und de Boeck, Bl. [2] 28. 165) die kolloidale Natur des so dargestellten lösl.  $\text{CuS}$  aufrecht; da die dunkle Flüss. noch  $\text{H}_2\text{S}$  enthält, so ist sie vielleicht als eine Lsg. von  $\text{Cu}(\text{SH})_2$  anzusprechen. Durch Kochen kann  $\text{H}_2\text{S}$  vertrieben werden, ohne nennenswerthe Fällung von  $\text{CuS}$  zu veranlassen; eine Lsg. mit 5 g pro 1 l hält sich ziemlich lange, konzentrierte nur einige Stunden; die Lsgn. absorbiren das violette Licht ganz, blaues etwa zur Hälfte, der Rest des Spectrum wird nicht ausgelöscht. Die meisten Salze fällen die Lsg., dabei wird von Salzen zweiwerthiger Metalle 10 bis 20 mal weniger erfordert, als von solchen einwerthiger. Bezüglich Prioritätsansprüchen vergl. Wright (Soc. 43. 163).

**Kupferoxysulfide.**  $\text{CuS} \cdot \text{CuO}$  ist das Endprodukt der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Cu}$ , neben  $\text{SO}_2$  und  $\text{CuSO}_4$ ; das sich ausscheidende, schwarze Pulver ist mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in einer Atm. von  $\text{CO}_2$  zu waschen und im Vakuum zu trocknen (Maumené, A. ch. [3] 18. 311).

$2\text{CuS} \cdot \text{CuO}$  entsteht gleichfalls bei der Darstellung von  $\text{SO}_2$  aus  $\text{Cu}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wenn zwei Drittel der  $\text{SO}_2$  entwichen sind (Maumené l. c.).

$5\text{CuS} \cdot \text{CuO}$  entsteht durch Einwirkung von gefälltem  $\text{CuS}$  auf verd. Lsgn. von  $\text{CuO}$ -Salzen unter Entfärbung derselben;  $\text{NH}_3$ -haltige Lsgn. werden noch rascher entfärbt. Durch Fällung eines in  $\text{NH}_3$  gelösten  $\text{CuO}$ -Salzes mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. bei 60 bis 80°, bis eben Entfärbung erfolgt; der schwarze Niederschlag ist mit luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, zu pressen und im Vakuum zu trocknen (Pelouze, A. ch. [3] 17. 393).

Die nach Maumené's und Pelouze's Angaben dargestellten Verbindungen enthalten nach Kliche (A. P. 228. 374) niemals O, sondern nur  $\text{Cu}$  und  $\text{S}$ ; es wären somit alle Oxysulfide zu streichen; durch Einwirkung  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsgn. von  $\text{CuO}$  auf  $\text{CuS}$  vollzieht sich keine Anlagerung von  $\text{CuO}$  an  $\text{CuS}$ , sondern Abspaltung von  $\text{S}$  aus  $\text{CuS}$ ; mit wachsender Konzentration und T. der Lsgn. werden steigende Mengen von  $\text{Cu}_2\text{S}$  gebildet, der abgespaltene  $\text{S}$  wird zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Verbindungen des Kupfersulfid mit Sulfiden.**  $\text{CuS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Durch Behandeln von  $\text{Cu}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht  $7\text{CuS} \cdot \text{H}_2\text{S}$ ; im verschlossenen Gefässe unter  $\text{H}_2\text{O}$  in einigen Tagen zur braunen Flüss. lösl.; eine mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2$  versetzte Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  gibt mit  $\text{H}_2\text{S}$  durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällbares  $9\text{CuS} \cdot \text{H}_2\text{S}$  und nach Verdrängen des  $\text{H}_2\text{S}$ -Ueberschusses mit  $\text{H}$

$22\text{CuS} \cdot \text{H}_2\text{S}$  (Lindner und Harold, Ch. N. 61. 200; vergl. auch bei kolloidalem CuS).

$2\text{CuS} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  bildet sich durch Lösen von  $\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ ,  $4\text{NH}_3$ ,  $4\text{S}_2\text{O}_2$  in gelbem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  unter Braun-, dann Schwarzfärbung und längeres Stehen bei Luftabschluss; beim Schütteln fällt amorphes, zinnoberrothes Sulfosalz, beim Reiben der Gefäßwände gleichzeitig auch S (Peltzer, A. 128. 184). Durch Eintropfen einer mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  versetzten, verd. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  in gelbes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages und Stehenlassen des Filtr. bei Luftabschluss (Peltzer l. c.). Durch Anwendung eines Gemenges gleicher Vol. von bei  $40^\circ$  mit S ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und Einfach-Schwefelammonium wird die Verbindung frei von beigemengtem S, bei Ueberschuss von Einfach-Schwefelammonium mit etwas CuS gemengt erhalten (Gescher, A. 141. 350; 143. 375); die Kryst. sind zwischen Papier zu pressen, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und NaOH zu trocknen (Gescher). Beim Erkalten einer heiss bereiteten Lsg. von frisch gefälltem CuS in farblosem oder mit S ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bei Luftabschluss (Bloxam, Soc. [2] 3. 94). Durch Eingiessen von bei Luftabschluss bereiteter von  $\text{CuCl}_2$  freier Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , von Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , von  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  in ziemlich konz., mit gereinigtem Petroleum bedecktes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages; bei eintretender Abscheidung von S wird  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zugefügt; bei Abwesenheit von  $\text{CuCl}_2$  entsteht kein CuS (Vohl, J. pr. 102. 32).

Eigenschaften. Granatrothe (Peltzer), scharlachrothe (Bloxam), zinnoberrothe (Vohl) konzentrisch vereinigte Nadeln, die sich unter Verlust von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  rasch braun färben, durch Ueberleiten von trockenen Dämpfen von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  unter wieder eintretender Rothfärbung und bemerkbarer Wärmeentwicklung sich zurückbilden (Peltzer). Werden beim Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kupferroth ohne sonstige Veränderung; das feuchte Salz verliert  $\text{NH}_3$  (Bloxam), ist sehr oxydabel (Peltzer). Beim Erhitzen gibt es etwas  $\text{H}_2\text{O}$ , viel  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , der dabei bleibende schwarze Rückstand gibt bei längerem Erhitzen viel S ab (Bloxam).  $\text{H}_2\text{O}$  löst es in der Wärme unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes; die gelbe Lsg. wird beim Stehen dunkelgrün, gibt mit HCl einen schwarzen Niederschlag. HCl zersetzt es im  $\text{CO}_2$ -Strome unter Hinterlassung von blauschillernden Kryst., denen  $\text{CS}_2$  viel S entzieht (Gescher). Verd. Säuren entwickeln  $\text{H}_2\text{S}$ , fällen rothbraunes bis braunschwarzes, S-haltiges (Gescher), S-freies (Peltzer) CuS. HCl wirkt erst in der Wärme unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ , scheidet aber keinen S ab (Bloxam).  $\text{NH}_3$  löst etwas,  $\text{HNO}_3$  oxydirt beim Erwärmen unter Abscheidung von S (Bloxam). KOH löst in der Wärme zum Theil zur rothbraunen Flüss., aus der beim Erwärmen schwarzes, durch verd. Säuren rostfarbenes CuS gefällt wird,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löst etwas mit gelblicher Farbe, Alk. ebenso, Ae. nicht.

$\text{CuS} \cdot \text{P}_2\text{S}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}$  auf durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. gefälltes CuS unter heftiger Wärmeentwicklung, wobei der überschüssige  $\text{P}_2\text{S}$  überdest.; der Rest wird durch Erwärmen verjagt. Schwarzbraun, nach dem Pulvern braun; verbrennt an der Luft erh. mit P-Flamme unter Hinterlassung eines leberbraunen Pulvers, gibt bei der Dest.  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}$ ; ist in verd. HCl unlösl., in heisser, konz.



mit dunkelgelber Farbe etwas lösl.;  $\text{H}_2\text{O}$  fällt daraus dunkelbraune Flocken (Berzelius).

$2\text{CuS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  bildet sich beim mässigen Erwärmen von  $\text{CuS} \cdot \text{P}_2\text{S}$  mit  $4\text{S}$  unter Verflüchtigung von  $1\text{P}_2\text{S}$  (Berzelius).

$8\text{CuS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  entsteht durch gelindes Erhitzen des vorigen. Gelbes Pulver (Berzelius).

$12\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  fällt beim Eintragen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in warme Lsg. von  $\text{KAsS}_2$ , Metasulfarsenit, so lange dieses seine Farbe ändert, als rothbraune, unlösl. Masse aus, indess  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$  und das folgende Sulfür in Lsg. bleiben (Berzelius, P. A. 7. 29).

$3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  ist aus der bei der Darstellung des vorigen Sulfür entstehenden hyazinthrothen Lsg. durch  $\text{HCl}$  in hellbraunen Flocken fällbar (Berzelius).

$2\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  entsteht durch Fällung eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit  $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  als schwarzbrauner, durch den Strich metallisch grau werdender Niederschlag; zerfällt beim Erhitzen in  $\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  und eine halbgeschmolzene aufgeblähte, metallischgraue Masse (Berzelius).

$2\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  wird durch Fällung von  $\text{CuO}$ -Salzen mit  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  als dunkelblauer, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag erhalten, auch durch Fällung saurer,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{CuO}$ -Salz enthaltender Lsgn. mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Bei Ueberschuss von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  fällt zuerst die  $\text{Cu}$ -Verbindung, dann erst  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$  (Berzelius);  $(\text{H}_4\text{N})_2\text{S}$  löst aus diesem Niederschlage ausser  $\text{As}_2\text{S}_3$  auch einen grossen Theil des  $\text{CuS}$  (Anthon, Repert. 76. 125); verd.  $\text{NH}_3$  löst nur  $\text{As}_2\text{S}_3$ , konz. auch etwas  $\text{CuS}$  (Gmelin).

$3\text{CuS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  fällt bei Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  zu überschüssiger Lsg. von  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  als Niederschlag, der beim Erhitzen in der Retorte unter Entwicklung von  $\text{S}$  einen geschmolzenen Rückstand von wahrscheinlich  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$  gibt (Rammelsberg, P. A. 52. 226). Bei Ueberschuss von  $\text{CuSO}_4$  ist der Niederschlag in der Kälte von nicht konstanter Zusammensetzung, beim Kochen entsteht grünschwarzes  $8\text{CuS} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ , dem  $\text{KOH}$  die  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  entzieht; bei schwacher Glühhitze schmelzbar, gibt dabei  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$  ab unter Hinterlassung von grauschwarzem, metallischem  $6\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  (Rammelsberg), das nach  $3(8\text{CuS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3) = 2(6\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  entsteht (Gmelin).

$2\text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  entsteht durch Füllen einer verd. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit dem doppelten Aeq.  $\text{Na}_2\text{S}$ , Befreien des Niederschlags von der durch gelösten  $\text{S}$  stark gelb gefärbten Lsg., Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen über  $\text{CaO}$ ; aus thermischen Gründen ist es wahrscheinlich, dass der aus  $\text{CuO}$ -Salzlsgn. mit  $\text{H}_2\text{S}$  entstehende Niederschlag ein Gemenge von  $\text{S}$  und einem an  $\text{S}$  ärmeren Sulfür als  $\text{CuS}$  ist (Thomsen, B. 1878. 2043).

$3\text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  findet sich natürlich im nördlichen Neuschottland; Farbe grau; ein Gemenge oder eine Verbindung (Griffiths, Ch. N. 47. 169).

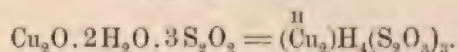
$4\text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ . Die bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsg. von  $\text{CuO}$  auf  $\text{CuS}$  sich neben  $\text{CuSO}_4$  bildenden Körper sind häufig nach vorstehender Formel zusammengesetzt; ob ein Gemenge oder Verbindung, ist unentschieden (Kliche l. c.).

**2CuS.3Cu<sub>2</sub>S.K<sub>2</sub>S.** Beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. pulverförmigem Cu, 6 Thln. S und 6 Thln. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Rothglut und Ausziehen der gelbrothen Schmelze mit H<sub>2</sub>O bleiben schön stahlblaue, lebhaft glänzende, quadratische, luftbeständige Krystallblättchen ungelöst; etwas Cu geht in Lsg., scheidet sich jedoch bald als dichtes, schwarzblaues Pulver ab. Gibt beim Erhitzen S ab unter Hinterlassung von Cu<sub>2</sub>S und K<sub>2</sub>S; im H erh. schmilzt es und entwickelt ein Sechstel des S als H<sub>2</sub>S; der erstarrte graue, krystallin. Rückstand wird von sehr verd. HCl unter Bildung von Cu<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>S zersetzt; die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach:  $2\text{CuS} \cdot 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2 = 4\text{Cu}_2\text{S} + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ . Verd. HCl zersetzt die Verbindung nicht, konz. unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S. Verd. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> färbt die Kryst. sofort weiss, verändert die Form derselben jedoch nicht; die vollständige Zersetzung verläuft nach:  $\text{Cu}_8\text{K}_2\text{S}_6 + 18\text{AgNO}_3 = 8\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{KNO}_3 + 6\text{Ag}_2\text{S} + 6\text{Ag}$  (Schneider, P. A. 138. 311).

**CuS.Cu<sub>2</sub>S.Na<sub>2</sub>S.** Beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. pulverförmigem Cu, 6 Thln. S und 6 Thln. trockenem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Ausziehen der Schmelze mit H<sub>2</sub>O bleiben kleine, dunkelblauschwarze, wahrscheinlich rhombische Nadeln zurück, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und durch Aufnahme von O und CO<sub>2</sub> partiell zersetzt werden. Schmilzt bei Luftabschluss unter Rothglut ohne Zersetzung, erstarrt strahligkrystallin.; verglimmt bei Luftzutritt erh. unter Bildung von SO<sub>2</sub>. H entzieht in Rothglut ca. ein Sechstel des S unter Hinterlassung von Cu<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>S. Verd. HCl zersetzt es in der Kälte kaum, konz. in der Wärme unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S und Hinterlassung von Cu<sub>2</sub>S; HNO<sub>3</sub> zersetzt es in der Wärme leicht und vollständig unter Abscheidung von S (Schneider l. c.).

**Kupferpolysulfid.** Durch Fällung der Lsgn. von CuO-Salzen mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>S<sub>4</sub> entstehen leberbraune, in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lösl. Niederschläge (Berzelius); mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ein leberbrauner, auch schmutziggelber bis hellbrauner Niederschlag (Schiff, A. 115. 68); an der Luft, auch beim Waschen mit kochendem H<sub>2</sub>O unveränderlich; frisch gefällt in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit brauner Farbe lösl. (Berzelius). Beim Zutropfeln von verd. ammoniakalischer CuSO<sub>4</sub>-Lsg. in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>8</sub> entsteht ein hellbrauner, orangegelber, zuletzt bronzefarbig werdender, grünschillernder Niederschlag, lösl. in überschüssigem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>8</sub> (Peltzer l. c.). Ob in diesem Niederschlag Polysulfide des Cu vorliegen, ist unentschieden.

### Cuprothiosulfat.



**Bildung und Darstellung.** Bei Zusatz einer konz. Lsg. von CuSO<sub>4</sub> zu einer in der Kälte ges. Lsg. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zur intensiven Gelbfärbung, wozu weniger als 1 Mol. CuSO<sub>4</sub> auf 2 Mol. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erforderlich. Bei gewöhnlicher T. scheiden sich allmählich, bei gelindem Erwärmen rascher mikroskopische, goldglänzende Nadeln ab, die zuerst mit H<sub>2</sub>O, dann mit Alk. zu waschen, zwischen Papier zu pressen und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu trocknen sind; im Sonnenlichte oder über 50° scheidet



die gemischte Lsg. CuS ab. Beim Erhitzen unter Luftabschluss tritt Zersetzung ein nach:  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{CuS} + 2\text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Lösl. ohne Farbe in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; die Lsgn. bläuen sich an der Luft; die Lsg. in  $\text{NH}_3$  scheidet bald ein blaues Salz ab. Reichlich lösl. in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; Säuren zersetzen unter Abscheidung von S (v. Hauer, A. W. 13. 2. Abth. 443).

**Doppelsalze des  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .**  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  setzt sich beim Vermischen der Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nach einiger Zeit als gelbes Krystallmehl ab; Bildung erfolgt nach:  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ; wird beim Trocknen an der Luft braun, beim Erhitzen schwarz,  $\text{H}_2\text{O}$  zieht daraus  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aus; zerfällt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  nach:  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{CuS} + \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ , beim Erhitzen mit  $\text{KOH}$  in  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Rammelsberg, P. A. 56. 321).

$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Füllen der Lsg. des vorigen in  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Alk. zuerst als Oel aus, erstarrt bald zur weissen Masse, ist in  $\text{H}_2\text{O}$  leichter lösl. als das andere; die Lsg. wird beim Kochen nicht zersetzt; durch  $\text{HCl}$  erfolgt Bildung von  $\text{CuS}$ , S und  $\text{SO}_2$ ;  $\text{NH}_3$  löst zur farblosen, an der Luft sich bläuenden Flüss.;  $\text{BaCl}_2$  fällt weisse Flocken des Ba-Doppelsalzes (Rammelsberg l. c.).

$3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus den Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Die Bildung dieses Salzes ist abhängig von der T. und Konzentration der Lsgn. Zerfällt durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $3\text{CuS} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{S} + 2\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Vortmann, M. 9. 165).

$5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Cu}_4\text{Na}_6\text{S}_6\text{O}_{11}$ , bis gelbe Lsg. erfolgt. Reichlicher gelber Niederschlag, der durch noch mehr  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  übergeht (Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1885).

$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus möglichst neutraler Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zum Eintreten einer gelben Fällung. Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löst das amorphe Salz farblos. Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Russel, Ch. Z. 9. 233; Jochum l. c.). Vortmann (l. c.) gibt 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an.

$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{H}_2\text{O}$  (Vortmann l. c.).

$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus der Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch Füllen mit Alk. als weisser Niederschlag (Lenz, A. 40. 99; Rammelsberg, P. A. 56. 323). Aus  $\text{CuSO}_4$  und überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch Füllen mit absolutem Alk. zunächst als ölige Flüss., die mit Alk. überschichtet zur farblosen Krystallmasse erstarrt; enthält 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Jochum l. c.), 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Vortmann l. c.).

$2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , bis Gelbfärbung eintritt, und Füllen mit Alk. in schwach gelben Nadeln; in ganz verd.  $\text{HCl}$  lösl. unter Grün- weiterhin Rothfärbung unter allmählicher Abscheidung von  $\text{CuS}$  und S (Jochum l. c.). Durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis farblose Lsg. erfolgt, und Fällung mit Alk. entsteht dasselbe Salz mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Jochum).

$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Vortmann l. c.).

$2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$  fällt aus Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,

bis der zuerst entstehende braune Körper weiss geworden; schon in der Kälte durch  $H_2O$  unter Bildung von  $Cu_2S$  zersetzlich (Jochum).

$3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 \cdot 4NaCl \cdot 8H_2O$  fällt aus dem aus  $CuCl_2$ ,  $Cu_2Cl_2$  und  $NaCl$  bestehenden Öle (siehe dieses) durch Lösen in kalt ges. Lsg. von  $Na_2S_2O_3$ ; auf Zusatz von mehr  $Na_2S_2O_3$  tritt Gelbfärbung der Flüss. ein und Ausscheidung eines weissen, im Ueberschuss des  $Na_2S_2O_3$  lösl. Salzes, das zu pressen und im Vakuum zu trocknen ist. Amorph, luftbeständig, unter dem Mikroskop gelb durchscheinend (Siewert l. c.).

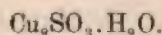
$5Cu_2S_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 \cdot 2Na_2SO_4 + H_2O$  bildet sich aus  $CuSO_4$  und  $Na_2S_2O_3$  bis zum Entstehen einer gelben Lsg.; Abscheidung des gelben Salzes erfolgt in 24 Stunden (Jochum).

$Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot CuS + 4H_2O$  fällt aus kalter Lsg. von  $Na_2S_2O_3$  und Ueberschuss von  $CuSO_4$  oder  $Cu(C_2H_3O_2)_2$  nach kurzer Zeit als dicker, eigelber Niederschlag, der schnell zu sammeln, mit  $C_2H_4O_2$ -haltigem  $H_2O$  zu waschen und im Vakuum über  $H_2SO_4$  zu trocknen ist (Lenz l. c., Siewert, J. 1866. 257); bei  $+10^\circ$  dargestellt entspricht er obiger Formel, bei  $-10^\circ$  ist das Verhältniss von  $Cu:Na:S$  1:4:4 (Kessel, B. 1877. 1677, 2000); hält man eine T. von  $0^\circ$  ein, so besitzt das Lenz-Siewert'sche Salz einen anderen  $H_2O$ -Gehalt und zeigt zum Theil auch anderes Verhalten (Kessel, B. 1878. 1581). Kalte  $HCl$  verwandelt es, ohne eine Spur  $SO_2$  zu entwickeln, in eine weisse Masse (Lenz); dieselbe enthält kein  $Cu_2Cl_2$ , ist trocken unveränderlich, färbt sich mit  $H_2O$  oder an feuchter Luft braun, unter Abscheidung von  $Cu_2S$  und Entwicklung von  $SO_2$ ; in  $NH_3$  farblos lösl., die Lsg. wird an der Luft blau, Alkalien scheiden  $Cu_2(OH)_2$  ab; das Verhältniss von  $Cu:Na:S$  ist 1:3:3 (Kessel l. c.). Konz.  $H_2SO_4$  zersetzt das Salz sogleich; verd. entwickelt beim Erwärmen  $SO_2$ , es fällt  $Cu_2S$ , etwas  $CuO$  wird gelöst (Lenz);  $NH_3$  löst es mit braungelber Farbe, die an der Luft in Dunkelblau übergeht (Lenz);  $(NH_4)_2S$  fällt daraus kein  $CuS$  (Peltzer, A. 126. 352).

$Cu_2O + PbO + S_2O_2$  (?). Kupferacetat bildet mit  $PbK_2(S_2O_3)_2$  einen hellgrünen, an der Luft dunkelbraun werdenden Niederschlag; dieser gibt beim Erhitzen in der Retorte  $H_2O$ ,  $SO_2$  und einen mit rother Oberfläche erstarrenden, schmelzbaren Rückstand; das Filtr. enthält  $Cu$  und  $Pb$  (Rammelsberg, P. A. 56. 314).

$Cu_2O \cdot CuO \cdot S_2O_2 \cdot 2NH_4Cl$  (?) fällt aus der Lsg. von  $Cu_2S_2O_3$  in erw. Lsg. von  $NH_4Cl$  beim Abkühlen in spiessigen, farblosen Nadeln; färbt sich an der Luft rasch, in zugeschmolzenen Röhren allmählich bläulich, wird bei längerem Verweilen in der Mutterlauge unrein, bei  $100^\circ$  schwarz, ohne Aenderung der Krystallform, gibt beim Erhitzen  $SO_2$ ,  $NH_4Cl$ , kein  $H_2O$  (?) unter Hinterlassung von  $Cu_2S$ ; in  $HNO_3$  unter Zersetzung lösl. (v. Hauer, A. W. 13. 2. Abth. 447).

### Cuprosulfit.



Bildung und Darstellung. a) des weissen: Durch Einleiten von  $SO_2$  in heisse, mit Essigsäure versetzte Lsg. von Kupferacetat tritt tiefblaue Färbung, sodann Ausscheidung eines schweren, aus weissen perl-



mutterglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlages ein, der schnell von der Lsg. getrennt, mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. gewaschen und getrocknet, hexagonale Tafeln darstellt. SG. 3,83 bei  $15^\circ$ ; geht durch Digestion mit  $\text{SO}_2$  im Rohre in das isomere, rothe Salz über (Étard, C. r. 95. 36).

b) des rothen: Durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes, frisch bereitetes  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , bis dasselbe roth, krystallin. wird (Rogojski, J. 1851. 366); entsteht nur bei Luftzutritt, enthält etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ; bildet sich bei völligem Luftabschluss nicht (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 32); Darstellung gelingt überhaupt nicht, es entsteht ein  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ -Salz (Svensson, B. 4. 713). Entsteht leichter als aus  $(\text{NH}_4)$ -Doppelsalz aus  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3$ , die Bildung ist fast momentan (Étard l. c.). Bei Einwirkung von  $\text{SO}_2$  in ges. Lsg. auf Cu-Spähne verläuft die Reaktion nach:  $\text{Cu} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_2$  und  $3\text{Cu} + 4\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{CuSO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ , aus letzterem entsteht auch  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; kommt es nicht zur Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{S}$ , so entsteht ein cochenillefarbiges, basisches Sulfit (Causse, Bl. [2] 45. 3). Mennigrothe, rektanguläre Säulen (Rogojski l. c.); ziegelrothe Prismen (Étard l. c.). SG. 4,46 (Étard); gibt in  $\text{HCl}$  gelöst durch Verdünnung mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine farblose Lsg.; auch in  $\text{NH}_3$  farblos lösl. (Rogojski); das Mol. soll das Achtfache der einfachsten Formel sein (Étard, C. r. 95. 137).

**Doppelsalze des  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$ .**  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{KHSO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von mit  $\text{SO}_2$  ges. Lsg. von  $\text{KHSO}_3$  auf frisch gefälltes  $\text{CuCO}_3$ , wobei theils Lsg. des Cu-Salzes, theils Bildung von Kryst. ohne vorangegangene Lsg. erfolgt. Während ihrer Abscheidung muss durch Kühlung mit Eis Bildung von  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ -Sulfit vermieden werden. Sternförmig gruppirte gelbe Nadeln, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich, deshalb rasch von der Mutterlauge zu trennen (Svensson, Svafvelsyrliga Salter, Lund 1870; B. 1871. 713).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{KHSO}_3$  entsteht wie das vorige, jedoch mit Ueberschuss von  $\text{KHSO}_3$ , durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Suspension von  $\text{CuCO}_3$  in Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter Kühlung mit Eis. Grosse, glänzende, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzliche Kryst. (Svensson l. c.).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 8\text{K}_2\text{SO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Digestion des aus einer  $\text{CuO}$ -Salzlsg. mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  entstehenden gelbbraunen Niederschlages mit konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ; bei hinreichendem Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  kann die farblose Lsg. ohne Zersetzung gekocht werden; Alk. fällt daraus ein über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum undeutlich kryst. Oel. Frisch dargestellt farblos, in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von wenig grünen Flocken lösl.; bedeckt sich an der Luft mit  $\text{CuSO}_4$ , wird bei längerem Aufbewahren schwarz (Rammelsberg, P. A. 57. 391).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zusatz einer konz. Lsg. von Kupferacetat zu konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  erhalten, so lange Lsg. des entstehenden Niederschlages erfolgt; die allmählich farblos werdende Flüss. scheidet reichlich farblose, mikroskopische Kryst. ab (Commaille, J. Ph. [4] 6. 110). Bei der Einwirkung einer konz. Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  auf  $\text{CuCO}_3$  unter Abkühlung; die gelbe Flüss. setzt gelbe mikroskopische Kryst. ab (Svensson l. c.). An der Luft ziemlich beständig, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (Svensson); längeres Verweilen in der Mutterlauge verwandelt es in das wasserreichere Salz (Commaille).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Durch längeres Verbleiben der Kryst.



des vorigen in der Mutterlauge bilden sich farblose, schwere, mikroskopische, quadratische Tafeln, die mit ausgekochtem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen sind (Commaillie l. c.). Durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_2)_2$  in konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  allmählich als ziemlich grosse, weisse, sternförmige Kryst. (Svensson). Wird an der Luft sehr leicht grün, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Essigsäure roth (Svensson; Commaillie).

$2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 29\text{H}_2\text{O}$ . Beim Sättigen einer Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_2)_2$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit  $\text{SO}_2$  scheiden sich bald kleine, weisse Kryst. ab; rasch von der Mutterlauge zu trennen, weil sie sonst roth werden; färben sich an der Luft grün (Svensson).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 38\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Mischen einer durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  zu in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  entstehenden Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$  mit konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf Zusatz von absolutem Alk. unter Dunkelrothfärbung der Flüss.; beim Stehen derselben im Vakuum erfolgt Ausscheidung von gelben Kryst. (Muspratt, Phil. Mag. [3] 30. 414). Beim Zufügen von Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  zur Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  so lange als der entstehende gelbe Niederschlag sich löst, Zusatz von absolutem Alk. und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$ ; lange, gelbe Nadeln (Svensson). Entwickelt beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ ; der Rückstand besteht aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Spuren von  $\text{Cu}$  (Muspratt); wird an der Luft grün, ist durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (Svensson).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{SO}_3 + 19\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich auf Zusatz von Alk. zur konz. Mutterlauge von  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$  allmählich in dünnen flachen Nadeln ab; luftbeständig, in  $\text{H}_2\text{O}$  klar lösl.; von der Oberfläche aus grün und trübe werdend (Svensson).

$2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  zu Lsg. von  $\text{CuSO}_4$ , Zufügen von so viel  $\text{SO}_2$ , dass keine Fällung entsteht, und gelindes Erwärmen; im verschlossenen Gefässe scheiden sich weisse, stark lichtbrechende Blättchen ab, welche durch Erhitzen in  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_2)_2$  übergehen (Böttlinger, A. 51. 411; Muspratt l. c. 64. 245).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Der auf Zusatz einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  zu einem Ueberschuss von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  sich bildende gelbe Niederschlag löst sich auf Zusatz von mehr  $\text{CuSO}_4$ , besonders leicht beim Erwärmen; aus dieser Lsg. scheiden sich farblose bis gelbliche, sechsseitige Blättchen ab, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen sind; in sehr konz. Lsg. ist der Niederschlag rehfarben, besteht aus dicken, an den Kanten abgestumpften Prismen (Rogojski, J. pr. 1851. 366). — Durch Fällen von  $\text{CuSO}_4$  mit überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und Einleiten von  $\text{SO}_2$  bis zur Entfärbung (Rogojski). — Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_2)_2$  in  $\text{NH}_3$  (Rogojski). — Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die Mutterlauge von  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 31). — Durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in der eben hinreichenden Menge von mit  $\text{SO}_2$  ges. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Kryst. erfolgt nach einigen Stunden in mit einem Prisma kombinirten rhombischen Octaëdern (Péan de Saint-Gilles l. c.). — Durch Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  zu siedenden, mit  $\text{NH}_3$  übersättigten Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bis zur völligen Entfärbung, Uebersättigung mit ausgekochter, konz. Essigsäure und Erkalten bei Luftabschluss; mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschende weisse, perlgänzende Blättchen (Vohl, J. pr. 95. 218). In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl.; wird beim Kochen damit in  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  zersetzt; durch  $\text{SO}_2$  wird



es unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$  (Rogojski), nur bei Luftzutritt unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_3)_2$  zersetzt (Péan de Saint-Gilles). Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet mit dem Salz  $\text{CuSO}_4$  und metallisches Cu; wässrige Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  gibt  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_3)_2$  (Rogojski).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in  $\text{NH}_3$ -haltige Lsg. von  $\text{CuSO}_4$ ; durch Entfärben einer  $\text{NH}_3$ -haltigen Lsg. von Kupferacetat mit Cu und nachheriges Einleiten von  $\text{SO}_2$ . Farblose, sechsseitige Tafeln; luftbeständig (Commaille l. c.).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Auf vorsichtigen Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu einer Flüss., aus der sich das folgende Salz ausgeschieden hat, erfolgt gelbgrüne Färbung, das ausgeschiedene Salz löst sich und die Lsg. scheidet beim Erkalten reichlich gelbe oder gelbgrüne Nadeln von vorstehender Formel ab, färbt sich an der Luft grün, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. zersetzt sich bald (Svensson l. c.).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Durch Uebergiessen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit viel überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  scheiden sich bald viele kleine Nadeln aus; bei konz. Lsgn. geseht die Flüss. zu einem Brei; durch UmkrySTALLISIREN aus warmem  $\text{H}_2\text{O}$  grosse vierseitige, an der Luft sehr veränderliche Prismen, die mit  $\text{SO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen und schnell im Vakuum zu trocknen sind (Péan de Saint Gilles). Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in gelöstes  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$ , wobei die Flüss. sich bräunlich oder rothgelb färbt; beim Verdunsten feine weisse Nadeln (Svensson). Auf Zusatz von festem oder gelöstem  $\text{CuSO}_4$  zu einem bedeutenden Ueberschuss von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (Svensson). Entsteht auch durch Lösen des rothen  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_3)_2$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ; die Lsg. erstarrt plötzlich zu einem Brei von kleinen Nadeln (Svensson). Sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , in solcher Lsg. sehr veränderlich; die Lsg. in der Mutterlauge ist haltbar. Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  entsteht  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (Svensson).

**Cuprisulfite.**  $3\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Einwirkung von wässriger  $\text{SO}_2$ -Lsg. auf  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  unter starker Abkühlung entsteht eine grüne,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -freie Lsg., die beim Eingiessen in 90%igen Alk. das Salz als gelbrothes Pulver abscheidet. Wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zerfällt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CuSO}_4$ , Cuprosulfit, weiterhin in  $\text{CuO}$  und  $\text{SO}_3$ ; das trockene Salz zersetzt sich ebenso beim Erhitzen auf  $160^\circ$  (Newbury, Am. 14. 232).

$4\text{CuO} \cdot \text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ist in der beim Lösen von  $\text{CuCO}_3$  in wässriger  $\text{SO}_2$  sich bildenden grünen Flüss. enthalten (Berthier, A. ch. [3] 7. 81), entsteht auch beim Eintragen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in mit  $\text{SO}_2$  ges. absoluten Alk. Grüner, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., durch Waschen damit nicht zersetzlicher Körper (Millon und Commaille l. c.).

**Cuprocuprisulfite.**  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Bildung. Aus  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CuCO}_3$  bei der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  in der Wärme nach:  $4\text{CuO} + 3\text{SO}_2 = \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 + \text{CuSO}_4$  (Chevreul, A. ch. 83. 181; Berthier l. c. [3] 7. 81; Muspratt, A. 50. 259; Rammelsberg, P. A. 67. 391). Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  bei Gegenwart von metallischem Cu, wobei die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$  durch die frei werdende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verhindert wird (Newbury l. c.). Durch Erhitzen des Gemenges von Lsgn. von  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  mit Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bis zum Sieden (Chevreul);



bei Anwendung von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  entsteht ein Doppelsalz, bei Anwendung von Na- und  $\text{NH}_4$ -Salz dagegen nicht (Rogojski l. c.). Beim Kochen des Gemisches einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und einer viel freie  $\text{SO}_2$  enthaltenden Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (Bötttinger, A. 51. 410). Durch Sättigen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{SO}_2$ , Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und anhaltendes Einleiten von  $\text{SO}_2$  (Döpping, Petersb. Ak.-Bl. 9. 179). Beim Kochen von  $2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Bötttinger; Muspratt; Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 34). Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in Lsg. von Kupferacetat bis zum Auflösen des zuerst entstehenden gelben Niederschlages des Salzes mit  $5\text{H}_2\text{O}$  und Erwärmen oder Stehenlassen der Lsg. (Péan de Saint-Gilles; Parkmann, Sill. [2] 33. 332; Döpping l. c.); Bildung erfolgt nach:  $4\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = (\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}) + 8\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_9 + \text{CuSO}_4$  (Étard, C. r. 93. 725). Durch doppelte Zersetzung von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (Rogojski; Péan de Saint-Gilles). Beim Erwärmen oder Stehen einer Lsg. des Salzes mit  $5\text{H}_2\text{O}$  in Lsg. von  $\text{SO}_2$  (Péan de Saint-Gilles).

Eigenschaften. Glänzende, cochenillerothe Körner und Schuppen (Bötttinger), mitunter schöne, grosse Kryst. (Muspratt), beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. des Salzes mit  $5\text{H}_2\text{O}$  bilden sich dunkelgranatrothe, nicht reguläre Octaëder, beim Erwärmen der Lsg. Krystallblätter (Péan de Saint-Gilles), gewöhnlich mikroskopische, eigenthümlich gekreuzte Nadeln (Berthelot, A. ch. [3] 42. 28). An der Luft unveränderlich (Chevreul); gibt beim Erhitzen bei Luftabschluss auf  $150^\circ$  Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$ ; in höherer T. entweichen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , nach dem Glühen bleibt ein Rückstand von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und etwas  $\text{CuSO}_4$ . H in Glühhitze gibt Cu mit etwas  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  entweichen (Rammelsberg). Oxydirt sich an der Luft, wenn feucht, zu  $\text{CuSO}_4$  und basischem Salz (Berthier);  $\text{H}_2\text{O}$  löst es in der Kälte fast nicht; beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt Zerfall in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$  und etwas  $\text{CuS}$  (Chevreul); mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $200^\circ$  erh. gibt es kryst., metallisches Cu, die Lsg. enthält  $\text{CuSO}_3$  und  $\text{CuSO}_4$  (Geitner, A. 129. 350),  $\text{H}_2\text{O}$  reagirt schon bei  $180^\circ$  (Étard l. c.).  $\text{HCl}$  löst es mit brauner Farbe, die Lsg. wird beim Verdünnen grün; die Lsg. wird durch  $\text{KOH}$  braungelb gefällt; sie löst bei Luftabschluss mit Cu gekocht erheblich davon auf, färbt sich mit  $\text{NH}_3$  hellblau, scheidet bei Anwendung von wenig  $\text{HCl}$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ab (Rammelsberg; Rogojski).  $\text{H}_2\text{S}$  führt es bei  $180^\circ$  in  $\text{Cu}_3\text{S}_2$  über; wässrige Lsg. von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NaHSO}_3$  verhält sich wie  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  spalten es bei  $180^\circ$  in zurückbleibendes  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuO}$ , während  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  entweichen (Étard l. c.);  $\text{NH}_3$  löst es mit intensiv blauer Farbe (Rogojski und Döpping); sehr verd.  $\text{HNO}_3$  löst es schwierig, ohne Gasentwicklung zur farblosen Flüss. (Döpping).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in wässrige Lsg. von  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  unter smaragdgrüner Färbung der Flüss. und Abscheidung eines leichten, flockigen, gelben Niederschlages (Péan de Saint-Gilles; Parkmann). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lös. in überschüssiger  $\text{SO}_2$ , auch Essigsäure mit schwachgrüner, in  $\text{CuO}$ -Salzen mit smaragdgrüner Farbe, in  $\text{NH}_3$  mit intensiv blauer Farbe;  $\text{HCl}$  zerlegt es unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KOH}$  gibt  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , beim Kochen nur schwarzes  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Péan de Saint-Gilles; Parkmann).



**Doppelsalze der Kupfersulfate.**  $3\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Kochen der Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , ist dem  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Farbe und Aussehen ähnlich, wasserfrei (Rogojski, J. 1851. 367).

$2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird durch Vermischen der Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und ganz konz., mit  $\text{SO}_2$  ges. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  erhalten; grüne, doppeltbrechende, prismatische Tafeln, deren Ecken nicht abgestumpft sind, wie bei dem analogen  $\text{NH}_4$ -Salz (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 31).

$2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Na}_2\text{SO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus dem Chevreul'schen Salz durch Behandlung mit konz. Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  bei Luftzutritt. Schön chromgelbes, aus Prismen bestehendes, unlösl. Pulver; wird durch  $\text{SO}_2$  in das Chevreul'sche Salz zurückverwandelt. Entsteht auch durch Schütteln von wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  mit Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  vom SG. 1,26 im offenen Kolben; durch Mischen von  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit überschüssigem  $\text{NaHSO}_3$ ; der dabei zuerst entstehende Niederschlag wird sehr bald krystallin. (Étard, C. r. 94. 1422, 1475).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaHSO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von  $\text{NaHSO}_3$  bei Darstellung des Chevreul'schen Salzes; auch bei Behandlung des  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NaHSO}_3$  in der Kälte bei Luftzutritt. Brennrothe, kugelige Aggregate, aus glänzenden, rothen Blättchen bestehend, die trocken Goldglanz besitzen (Étard l. c.).

$2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Vermischen einer mit  $\text{SO}_2$  ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit einer mit  $\text{SO}_2$  ges. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Hellgrüne Blättchen, rhombische, doppeltbrechende Tafeln mit abgestumpften Ecken, in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren unlösl. (Péan de Saint-Gilles l. c.). Durch unvollständige Lsg. des aus einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  fallenden Niederschlages und Einleiten von  $\text{SO}_2$  bis zur reinen Grünfärbung der Flüss. Dicke, grünliche Schuppen (Svensson l. c.), die bei längerer Einwirkung von Säuren in  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4$  übergehen;  $\text{NH}_3$  löst es mit blauer Farbe,  $\text{KOH}$  zersetzt es in  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Kupferhydroxyd und  $\text{NH}_3$ ; durch Kochen zersetzt es sich unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4$  (Péan de Saint-Gilles l. c.).

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 23\text{H}_2\text{O}$ . Der von Péan de Saint-Gilles durch Zufügen von ungenügenden Mengen von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NaHSO}_3$  zu einer Lsg. von Kupferacetat als gelber, flockiger Niederschlag erhaltene Körper entspricht nicht der Formel  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , sondern der vorstehenden; das Chevreul'sche Salz kann daraus nicht durch Entziehung von  $\text{H}_2\text{O}$ , wohl aber durch Behandlung mit  $\text{SO}_2$  in der Kälte erhalten werden (Étard l. c.).

### Cuprisulfat.

$\text{CuSO}_4$ ; MG. 159,00; 100 Thle. enthalten 49,77  $\text{CuO}$ ,  
50,23  $\text{SO}_3$ .

**Bildung.** Bei der Einwirkung von kalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Cu}$  bei Luftabschluss (Barruel, J. Ph. 20. 15); durch mässiges Erhitzen des wasserhaltigen Salzes; durch Lösen des wasserhaltigen Salzes in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kochen (Étard, C. r. 86. 1399).

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige Kryst. (Barruel l. c.); schöne, weisse Prismen (Étard l. c.), sonst weisse, undurchsichtige, zerreibliche Masse. SG. 3,572 (Karsten), 3,53 (Filhol). Die Bildungswärme für  $(\text{CuO} + \text{SO}_3) = 42600$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 24); für  $(\text{CuO}, \text{SO}^3) = 42170$  cal., für  $(\text{Cu}, \text{O}^2, \text{SO}^2) = 111490$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Spez. Vol. 44,4 (Thorpe und Watts, Soc. 37. 102).

Verliert in dunkler Rothglut die Hälfte, beim heftigen Glühen das ganze  $\text{SO}_3$ , theils als  $\text{SO}_2 + \text{O}$ , theils als  $\text{SO}_3$  (Roucher; Gay-Lussac, J. pr. 11. 69). H reduziert es in Glühhitze zu Cu (Arfvedson, P. A. 1. 74),  $\text{H}_2\text{O}$  wird unter Erhitzung bis  $135^\circ$  unter Bildung des blau gefärbten wasserhaltigen Salzes aufgenommen (Graham, Phil. Mag. 6. 419); die Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt in drei Tagen (Brandes, Schw. 51. 436), die Wärmeentwicklung dabei ist für 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O} = 3710$  cal., für alle 5 Mol. 18550 cal. (Thomsen l. c.); die Lösungswärme = 15800 cal. (Thomsen l. c.); in einer mit Wasserdampf ges. Atm. erfolgt die Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  mit abnehmender Geschwindigkeit bis zur Bindung von 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , darüber hinaus unter bedeutender Verlangsamung der Verflüssigung (Cross, Ch. N. 44. 209). HCl wird unter starker Wärmeentwicklung, ohne dass  $\text{H}_2\text{O}$  frei wird, bis nahezu 2 Mol. absorbiert; die gebildete dunkel chokoladebraune Masse entwickelt beim stärkeren Erhitzen alle HCl, ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. als  $\text{CuCl}_2$  neben freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Kane, Phil. Mag. 8. 353).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es farblos; die Lsg. soll mit NO schön violett oder violettblau, durch Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , durch Oxydationsmittel, nicht durch Nitrite, sogleich entfärbt werden (Desbassins de Richemont, J. méd. 11. 504; vergl. auch Jacquelin, C. r. 14. 643).  $\text{PH}_3$  bildet in gelinder Hitze unter Braunfärbung und Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  ein Gemenge von  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  und  $\text{Cu}_3\text{S}$  nach wechselnden Verhältnissen (Rose, P. A. 24. 330). Kohle wirkt in dunkler Glühhitze nach:  $\text{CuSO}_4 + \text{C} = \text{Cu} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ ; in heftiger Rothglut bleibt ein Gemenge von Cu und  $\text{Cu}_3\text{S}$  (Gay-Lussac, J. pr. 11. 69). CO reduziert es wie H (Stammer, P. A. 82. 136). In Glycerin lösl. mit smaragdgrüner Farbe (Guthrie, Phil. Mag. [5] 6. 105).

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erwärmen von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  auf  $38^\circ$  im Vakuum als grünweisse, zerreibliche Masse, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  erst bei 221 bis  $242^\circ$ , und färbt sich dabei weiss (Graham, Phil. Mag. 6. 419). Durch Kochen von  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit absolutem Alk. werden nicht, wie gewöhnlich angegeben, 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , sondern 4 Mol., bei längerem Kochen unter Erneuerung des Alk. sogar noch mehr  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen (Cross, Ch. N. 44. 209). Die Bildungswärme für  $(\text{CuSO}_4, \text{H}^2\text{O}) = 6460$  cal.; die Lösungswärme = 9340 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Spez. Vol. = 54,3 (Thorpe und Watts, Soc. 37. 102).

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Trocknen von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $19$  und  $21^\circ$  im Vakuum während 7 Tagen (Graham l. c.). Die Bildungswärme für  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 21000$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 24); die Lösungswärme = 6090 cal. (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1). Spez. Vol. 67,0 (Thorpe und Watts l. c.). Aus Bestimmungen der Dissociationsspannungen bei  $45$ ,  $78$  und  $220^\circ$  erfolgt die Nichtexistenz dieses Hydrates (Lescœur, Bl. [2] 46. 285).



$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Aufbewahren von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in trockener Luft bei 25 bis 30° als bläuliches, amorphes Pulver; im Vakuum vollkommen unveränderlich, während das gewöhnliche Hydrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  unter gleichen Umständen  $4\text{H}_2\text{O}$  verliert (Magnier de la Source, C. r. 83. 899); auch durch Erhitzen einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  auf 108 bis 110°; muss in einem Rohre eingeschlossen aufbewahrt werden, da an der Luft Rückbildung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eintritt (Étard, C. r. 104. 1614). Der beobachteten Dissociationsspannung zufolge existirt dieses Salz wirklich (Lescœur l. c.). Die Lösungswärme für  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2840 \text{ cal.}$  (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1). Spez. Vol. = 80,0 (Thorpe und Watts l. c.).

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 248,80; 100 Thle. enthalten 31,81 CuO, 32,10  $\text{SO}_3$ , 36,09  $\text{H}_2\text{O}$ ; ist wahrscheinlich schon lange bekannt, wird sicher bei Geber und Basilius Valentinus erwähnt. Die Darstellung im Kleinen lehrten zuerst van Helmont 1644 und Glauber 1648. Wird im gewöhnlichen Verkehre als Kupfervitriol, auch blauer, cyprischer Vitriol bezeichnet.

Vorkommen. Natürlich als Chalkanthit.

Bildung und Darstellung. Aus Cu und wässriger Lsg. von  $\text{SO}_2$  bei Luftabschluss nach langer Zeit entsprechend:  $2\text{Cu} + 2\text{SO}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{CuS}$  (Barruel, J. Ph. 20. 15). Beim Erhitzen von Cu mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; dieselbe Reaktion erfolgt auch bei gewöhnlicher T., jedoch viel langsamer (Barruel l. c.); auch bei Anwendung von ganz verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist nach hinreichend langer Zeit die Bildung von  $\text{CuSO}_4$  noch nachweisbar (Davy, N. Edinb. Phil. J. 8. 229). Bei Luftzutritt oder bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  wird Cu auch in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schnell gelöst,  $\text{Cu}_2\text{S}$  gibt beim Erhitzen an der Luft  $\text{CuSO}_4$  und CuO. Durch Lösen von CuO, Kupferhammerschlag,  $\text{CuCO}_3$  u. s. w. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; besonders rein aus künstlichem Atakamit  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (Baubigny, C. r. 97. 854). Aus den wasserärmeren Hydraten in mit Wasserdampf ges. Atm.; die Bildung ist durch keine einfache Kurve darstellbar (Cross, Ch. N. 44. 209, 49. 220). Zur Darstellung im Grossen wird Cu der gleichzeitigen Einwirkung von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Luft überlassen: besonders rasch erfolgt die Bildung durch Berieselung von Cu-Granalien in Pb-Gefässen von oben mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Einpressen von Luft und Wasserdampf von unten; dabei werden Ag und Au nicht gelöst (Haage und Cap-Kupfergesellschaft, Ch. Soc. Ind. 9. 1134). Durch Rösten von natürlichem oder künstlichem CuS und Ausziehen des gebildeten  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; ebenso beim Rösten von Cu-haltigem  $\text{FeS}_2$ ; vergl. Darstellung von Cu auf nassem Wege.

Eigenschaften. Kryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  in lasurblauen, durchsichtigen, triklinen Kombinationen; über Formen vergl. Naumann, Krystallographie, auch die bekannten Lehr- und Handbücher der Mineralogie; aus mit anderen Vitriolen vermischten Lsgn. kryst. es bei mindestens 7  $\text{CuSO}_4$  auf 1  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{ZnSO}_4$  triklin, bei wenigstens 1  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{ZnSO}_4$  auf 1  $\text{CuSO}_4$  in den Formen des  $\text{FeSO}_4$ ;  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  kryst. mit einander; wenn 18  $\text{CuSO}_4$  auf 1  $\text{FeSO}_4$ , triklin, mit weniger  $\text{CuSO}_4$  monoklin (Rammelsberg, P. A. 91. 321); schon mit 8  $\text{CuSO}_4$  auf 1  $\text{FeSO}_4$  triklin (Weltzien, A. 91. 293); vergl. Weltzien (l. c.) auch wegen Zusammenkrystallisiren mit  $\text{ZnSO}_4, \text{NiSO}_4$ . Krystallisation

mit  $K_2Cr_2O_7$  zusammen (Brügelmann, J. 1882. 2; 1883. 6) findet nicht statt, sondern es kryst. zuerst  $CuSO_4 \cdot K_2SO_4$ , dann fast reines  $CuSO_4$ ,  $CrO_3$  bleibt in Lsg. (Marignac, Bl. [2] 41. 541; Kopp, B. 1885. 1105). SG. 2,274 (Kopp), 2,286 (Filhol), 2,242 bis 2,290 bei  $3,9^\circ$  (Playfair und Joule), 2,302 (Buignet), 2,26 (Schiff); durch Bestimmung in einem besonderen, dem Volumenometer von Kopp und Regnault ähnlichen Apparate = 2,330 (Rüdorff, P. A. [2] 6. 288), 2,263 (Schröder, J. pr. [2] 19. 275). Ueber Beziehungen zwischen SG. und AG. siehe bei Groshans (Phil. Mag. [5] 18. 405). Spez. Vol. 109,1 (Thorpe und Watts, Soc. 37. 102). Verwittert an trockener Luft oberflächlich (vergl. Pape, P. A. 133. 364); die Kryst. aus freie  $H_2SO_4$  enthaltenden Lsgn. verwittern viel schneller als solche aus neutralen Lsgn. (Baubigny und Péchard, C. r. 115. 171); über Verwitterungsfiguren siehe bei Blasius (Z. Kryst. 10. 221); geht durch längeres Verweilen in trockener Atm. sowie durch mässiges Erwärmen im Vakuum in die wasserärmeren Sulfate (siehe bei diesen) über. Ueber Wärmeleitungsfähigkeit siehe bei Graetz (P. A. [2] 18. 79); über Wärmeleitungsfiguren bei Röntgen (Z. Kryst. 3. 17); Spez. Wärme und Molekularwärme bei Pagliani (P. A. [2] Beibl. 6. 16). Ueber optische Konstanten vergl. Pape (P. A. Ergb. 6. 35); das von einer spiegelnden Fläche eines Kryst. auf ein polirtes Pt- oder Stahlblech reflektirte Sonnenlicht zeigt die Farbe des metallischen Cu (Stolba, J. 1873. 275). Die Bildungswärme ist für  $(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 18550$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für jedes Mol.  $H_2O = 3710$  cal. (Thomsen l. c.), nach anderer Methode bestimmt 3340 cal. (Frowein, O. 1. 5. 362); die Neutralisationswärme  $(CuO, H^2SO_4 Aq) = 18800$  cal. (Thomsen l. c.).

Lösl. in  $H_2O$ ; 1 Thl. des Salzes löst sich bei

4	19	31	37,5	50	62,5	75	87,5	100	104°
in 3,32	2,71	1,84	1,7	1,14	1,27	1,07	0,75	0,55	0,47 Thln. $H_2O$

(Brandes und Firnhaber); bei  $17,5^\circ$  in 2,412 Thln. (Karsten).

Nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 463) lösen 100 Thle.  $H_2O$  bei

9	10	20	30	40	50°
31,61	36,95	42,31	48,81	56,90	65,83 Thle. kryst. Salz
60	70	80	90	100°	
77,39	94,60	118,03	156,44	203,32 Thle. kryst. Salz	

Nach Étard (C. r. 104. 1614) zeigt sorgfältig gereinigtes  $CuSO_4 + 5H_2O$  nicht eine, sondern zwei Löslichkeitskurven; eine für T. zwischen  $-2$  bis  $+55^\circ$ , entsprechend der Formel  $S = 11,6 + 0,2614 t$ , die andere für T. zwischen  $+55$  bis  $+105^\circ$ , entsprechend  $S = 26,5 + 0,3700 t$ ; die Ursache dieser ungleichen Löslichkeit ist in der Bildung des basischen Salzes  $3CuSO_4 \cdot 4CuO \cdot 12H_2O$  gelegen. Zwischen  $103$  und  $105^\circ$  beginnt eine neue Kurve  $S = 45,0 - 0,0293 t$ , die Abnahme der Löslichkeit ist durch die Bildung des Salzes  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  bedingt. Durch verd.  $H_2SO_4$  wird die Löslichkeit derart vermindert, dass 1 Mol.  $H_2SO_4$  12 Mol.  $H_2O$  unwirksam macht; ein Hydrat  $H_2SO_4 + 12H_2O$  ist jedoch weder thermisch, noch sonstwie nachweisbar (Engel, C. r. 104. 506). Nach Tobler (A. 95. 193) lösen 100 Thle.  $H_2O$  bei  $0^\circ$  17 Thle., bei  $20^\circ$  24,3 Thle., bei  $35^\circ$  28,5 Thle.,



bei 54° 36,1 Thle. wasserfreies Salz; die bei 11 bis 14° ges. Lsg. enthält 16,23 Thle. wasserfreies Salz (v. Hauer, J. pr. 103. 114). Ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gefriert bei  $-0,2^\circ$  (Rüdorff, P. A. 122. 341). In 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich bei 15,8° 20,7 Thle.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  neben 15,9 Thln.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; bei 15° 20,5 Thle.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 13,4 Thle.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  jedes für sich (Rüdorff, P. A. 148. 456, 555); über den Einfluss anderer Salze auf die Löslichkeit vergl. auch Pfaff (A. 99. 224), Diacon (Mém. de l'acad. des sc. de Montpellier 6. 1, 45), Engel (C. r. 102. 113). — SG. der Lsg. auf wasserhaltiges und wasserfreies Salz bezogen ist nach Favre und Valson (C. r. 79. 968, 1036), wie bei  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nachzusehen, für

$\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p = 125, t = 23,3°				$\text{CuSO}_4$ p = 80, t = 23,3°		
N	D	V	v	D	V	v
1	1,076	1046	46	1,080	1000	0
2	1,142	1095	49	1,154	1005	5
3	1,200	1145	50	1,225	1012	7

SG. der Lsg. bei 15,55° 1,1357 (Mac Gregor, P. A. [2] Beibl. 9. 620). Aeltere Angaben siehe bei Michel und Krafft (A. ch. [3] 41. 471), Schiff (A. 108. 326), Gerlach (D. 181. 129). Ueber Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit siehe bei Sorby (Proc. R. Soc. 12. 538). Die Lösungswärme für 1 Aeq. bei 7,7° =  $-1259$  cal., bei 19,0° =  $-1274$  cal. (Favre, C. r. 77. 101); für  $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -2750$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Die Volumänderung von  $\text{H}_2\text{O}$  beim Lösen von  $\text{CuSO}_4$ , sowie die dabei entwickelte Wärme sind nach Favre und Valson (C. r. 77. 802), wenn P das Aeq. des wasser-

freien Salzes = 80, D das SG. = 3,707, V das Vol. von 1 Aeq. =  $\frac{P}{D}$  = 21,6, d das SG. einer Lsg. von 1 Aeq. auf 1 l = 1,0776 bedeuten, zu finden: die Vol.-Vergrößerung von 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von 1 Aeq.  $v = 2,3$  ccm;  $V - v = 19,3$  ccm;  $\frac{V - v}{V} = 0,89$ ;  $C = (V - v) = 146217$  cal.;

c' die beim Auflösen des Salzes ermittelte Wärmeentwicklung = 8198 cal.;  $C - c'$  die innere Arbeit = 138019 cal. Ueber Dampfspannung und Konstitution der Lsg. vergl. Emden (P. A. [2] 31. 145). Die Verminderung der Dampfspannung einer Lsg. von 25 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 30° = 12 mm  $\text{H}_2\text{O}$  (Moser, A. B. 1878. 868). Ueber Wärmeleitung in Lsg. siehe Weber (Vjschr. Züricher Naturf.-Gesellsch. 1879. Heft 2, 3, 4). Der Diffusionskoeffizient bei 10° 0,21 (Schuhmeister, A. W. 79. 2. Abth. 603); über Diffusion vergl. Long (P. A. [2] 9. 613). Ueber Vol.-Änderung einer Lsg. und dabei eintretende Kontraktion beim Mischen mit Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  siehe bei Nicol (Soc. 43. 135); über Entstehung übersättigter Lsg. bei Gegenwart von ausgeschiedenen Kryst. bei Pickering (Ch. N. 47. 85); über Zähigkeit der Lsg. bei Wagner (P. A. [2] 18. 259); über Molekularvol. der Lsg. bei Nicol (Phil. Mag. [5] 18. 179). Die thermische Ausdehnung der Lsg. ist bei niedriger T. grösser als die von  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei steigender

T. nimmt die Differenz der beiden Grössen ab; bei hinreichend hoher T. werden diese Grössen für Lsgn. verschiedener Konzentration (0,28 bis 26,11 %) gleich; das Maximum der Kontraktion tritt bei einer Lsg. mit 1,34 % wasserfreien Salzes ein (Mac Gregor, P. A. [2] Beibl. 9. 620); die Kontraktion einer Lsg. von 20,92 Thln. wasserfreien Salzes in 100 Thln.  $H_2O$  beim Mischen mit dem gleichen Vol.  $H_2O = 0,218\%$  (Broom, P. A. [2] Beibl. 10. 604). Ueber thermoelektrische Kraft in wässriger Lsg. vergl. Bouty (C. r. 90. 917); über galvanische Polarisation Zahn (P. A. [2] 28. 498); über innere Reibung und Leitungsvermögen Arrhenius (O. 1. 285); über Leitungsfähigkeit auch Jäger (M. 8. 721); über das Maximum der Leitungsfähigkeit sehr verd. Lsgn. Sack (P. A. [2] 43. 212); über elektromotorische Verdünnungskonstante Miesler (M. 8. 193); über Wärmetönung bei der Elektrolyse Boltzmann (M. 8. 230); über Elektrolyse siehe auch Truchot (C. r. 97. 92) und Renard (l. c. 101. 757). Die Lsgn. von  $CuSO_4$  absorbiren das Licht, die Konzentration der Lsgn. ist dabei ohne Einfluss; mit abnehmender Konzentration wird das Spectrum denjenigen von  $CuCl_2$ - und  $Cu(NO_3)_2$ -Lsgn. immer ähnlicher (Ewan, Phil. Mag. [5] 33. 317). Die Löslichkeit in absolutem Methylalkohol ist gering; wasserhaltiges  $CuSO_4$  löst sich nicht; deshalb entzieht wasserfreies  $CuSO_4$  dem Methylalkohol selbst  $H_2O$  (Klepl, J. pr. [2] 25. 526). Kupfervitriol hat antiseptische Eigenschaften, soll Phenol und Chlorkalk an Wirksamkeit übertreffen (Bureq, C. r. 95. 862); 1 l neutraler Bouillon geht bei einem Gehalt von 0,9 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  nicht in Fäulniss über (Miquel, Mon. scient. [3] 14. 170); die Wirkung auf Bakterien ist sehr bemerklich, die auf Schimmelpilze gering (Chamberland, Ch. C. 1887. 1259). Ueber Verwendung zur Zerstörung der Peronospora vergl. Freda (Staz. sperim. agric. ital. 16. 450, 748) und Sestini (l. c. 750).

In höherer T. bei  $180^\circ$  verliert das wasserhaltige Salz 4,715 Mol.  $H_2O$ , den Rest erst über  $200^\circ$  (Latschinoff, Ch. C. 1888. 1570); vergl. auch bei  $CuSO_4$  und  $CuSO_4 \cdot H_2O$ ; für eine bestimmte T. ist keine konstant bleibende Spannung zu beobachten (Naumann, B. 1874. 1573; Wiedemann, P. A. 153. 612; Weinhold, J. 1873. 53, 113; Kraut, J. 1874. 108); eine solche soll doch statthaben (Müller-Erzbach, P. A. [2] 23. 607); an durch  $H_2SO_4$  ausgetrocknete Luft wird in den ersten Tagen kein  $H_2O$  abgegeben, bei  $17^\circ$  steigt die Spannung sodann auf 0,04 bis 0,05, wobei 2 Mol.  $H_2O$  verdunsten, nimmt rasch ab auf 0,0015 bis 0,0027; schliesslich sind mehr als 2 Mol.  $H_2O$  noch vorhanden. 10 Monate lang der Wirkung grösserer Mengen von entwässertem KOH ausgesetzt, enthält der Rückstand noch 1,66 Mol.  $H_2O$  (Müller-Erzbach, P. A. [2] 26. 400). Gepulvertes  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  gibt auch über  $H_2SO_4$   $H_2O$  ab; sobald 1 % abgegeben ist, geht die Abgabe weiterer 14 % ( $15\% = 2H_2O$ ) rasch; nach Befeuchten des gepulverten Salzes mit einigen Tropfen Alk. erfolgt Abgabe von  $H_2O$  über  $H_2SO_4$  bald nach dem Verdunsten des Alk. Erhitzen des Salzes auf  $75^\circ$  während einiger Minuten veranlasst die Abgabe von  $H_2O$  über  $H_2SO_4$  sofort (Latschinoff, Z. 20. [1] 657, 707). O wird beim gleichzeitigen Einleiten von  $SO_2$  und O durch auf dem siedenden Wasserbade stehende Lsg. von 3,11 %  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  derart auf  $SO_2$  übertragen, dass die gebildete Menge  $H_2SO_4$  gleich 99 % des



im Salze vorhandenen ist; nach längerer Dauer wird pro  $1\text{CuSO}_4$  in Lsg. nur  $0.23\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet (Lothar Meyer, B. 1887. 3058).  $\text{HCl}$  in wässriger Lsg. löst, wenn wenigstens  $2\text{HCl}$  auf  $1\text{CuSO}_4$  vorhanden, unter T.-Verminderung von ca.  $17^\circ$ ; die Lsg. gibt Kryst. von  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird frei. Bei Einwirkung von gasförmigem  $\text{HCl}$  werden unter Freiwerden des  $\text{H}_2\text{O}$  schnell mehr als  $2\text{HCl}$  absorbiert, die Masse wird grün, wo sie sich stärker erh., braun, raucht stark, ist zerflüsslich (Kane, A. ch. 72. 277); es entstehen bei gewöhnlicher T. zuerst  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{HCl}$ , weiterhin  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$ , aus dem durch Ueberleiten von Luft  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.12\text{HCl}$  wird (Latschinoff l. c.); bei  $100^\circ$  bilden sich zuerst  $\text{CuSO}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$ , weiterhin  $\text{CuSO}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (Latschinoff l. c.).  $\text{SO}_2$  bildet das rothe  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot (\text{SO}_3)_2$ , siehe dort.  $\text{NH}_3$  verdrängt aus  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Reaktion ist nicht umkehrbar (Latschinoff).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  setzt sich mit gelöstem  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{CuCl}_2$  um (Vogel; Karsten).  $\text{NaCl}$  bildet  $\text{Cu}(\text{Na})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{CuCl}_2$  (Boussingault, A. ch. 51. 390);  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  geben  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Eisessig fällt gelöstes  $\text{CuSO}_4$  vollständig (Persoz).

Anwendung. Zur Darstellung vieler Kupferpräparate, in der Färberei und Zeugdruckerei, zum Konserviren von Holz, als antiparasitäres Mittel in Gärtnerei und Landwirthschaft, zum Beizen des Getreides vor dem Säen, zur Fällung galvanischer Elemente, zum Verkupfern, zur Darstellung von  $\text{Cl}$  im Deacon'schen Prozess, zum Färben des Goldes, als Arzneimittel.

**Basische Kupfersulfate.**  $8\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{KOH}$  bis zur vollständigen Ausscheidung des  $\text{Cu}$  bei noch nicht alkalischer Reaktion der Flüss. als apfelgrünes, in höherer T. unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  sich blau färbendes Pulver. Bei  $149^\circ$  entweichen  $6\text{H}_2\text{O}$ , der Rest bei  $260^\circ$ . Färbt sich bei Wiederaufnahme des  $\text{H}_2\text{O}$  wieder grün (Kane, A. ch. 72. 269). Nach Smith (Phil. Mag. 23. 196) und Kühn (A. P. [2] 50. 281) nicht darstellbar.

$5\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fällt aus nicht verd. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{KOH}$  in geringem Ueberschuss als hellblauer Niederschlag; wird durch Verlust von  $2\text{H}_2\text{O}$  in der Wärme olivengrün (Smith l. c.).

$4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{KOH}$  bis zur eben vollständigen Ausscheidung des  $\text{Cu}$ ; auch bei unvollständiger Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Smith l. c.). Durch Erhitzen von  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  auf  $200$  bis  $240^\circ$  (Smith). Durch Zerlegung von  $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  bei Vermeidung jeder T.-Erhöhung, und Trennung des unlösl.  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  von dem in Lsg. gehenden  $\text{CuSO}_4$  (Roucher, J. Pharm. [3] 37. 250). Grüner Niederschlag.

$4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Mischen der siedenden Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  und der Acetate von  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  und  $\text{Ni}$  nach:  $4\text{CuSO}_4 + 6\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{R}_2\text{SO}_4 + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; der Niederschlag entsteht auch schon bei gewöhnlicher T., jedoch nicht durch die  $\text{Zn}$ -,  $\text{Co}$ - und  $\text{Ni}$ -Salze. Wie Natriumacetat wirken auch die  $\text{Na}$ -Salze der Ameisensäure, Propionsäure und Valeriansäure. Entsteht auch aus Kupferacetat und den siedenden Lsgn. der Sulfate von  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  und  $\text{Ni}$ ; ferner aus  $\text{CuSO}_4$  und Kupferacetat. Anfangs flockiger, dann körniger,

hellgrüner Niederschlag; trocken, in Farbe dem Schweinfurter Grün sehr ähnlich; verliert, wenn lufttrocken, bei  $100^{\circ}$  nur Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$ ; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in verd. Säuren, auch Essigsäure; in Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  spurenweise lösl.; unlösl. in Natriumacetat, scheidet beim Kochen damit  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab (Casselmann, Fr. 4. 24).

$4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kommt natürlich als Langit in sehr kleinen rhombischen Kryst. vor; SG. 3,48 bis 3,50; blau bis grünlichblau; glasglänzend. Entsteht bei der Fällung von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit ungenügendem  $\text{KOH}$ , bei 6  $\text{KOH}$  auf 4  $\text{CuSO}_4$  reagiert die Flüss. noch nicht alkalisch (Kühn l. c.; auch Pickering, Ch. N. 47. 181). Auch beim Kochen eines grossen Ueberschusses von  $\text{CuSO}_4$  mit wenig  $\text{KOH}$  und völligem Auswaschen des Niederschlages (Field, Phil. Mag. [4] 24. 123). Durch Fällung mit ungenügendem  $\text{NH}_3$  (Vogel und Reischauer, N. J. Pharm. 11. 3); durch Zersetzung von  $\text{CuSO}_4$  mit einem Acetat oder mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Pickering l. c.), durch mässiges Erhitzen von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Behandeln des entstehenden grünen Pulvers mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Kane l. c.). Getrocknet mehr grün als blau, bei  $150^{\circ}$  von konstantem Gewichte, verliert über  $150^{\circ}$   $\text{H}_2\text{O}$  (Kühn l. c.). Glänzend grünes Pulver (Field).

$4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus sehr verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit Alkali, bis zur eben alkalischen Reaktion (Smith l. c.).

$4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  wird beim Lösen von  $\text{CuO}$  in Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bis zur Sättigung und Eingiessen der Lsg. in kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet (Andrée, C. r. 100. 1138).

$7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Brochantit; rhombisch; SG. 3,78 bis 3,79; glasglänzend, smaragd- bis schwarzgrün, durchsichtig bis durchscheinend, Zusammensetzung etwas schwankend. Wird durch Erhitzen von  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  auf  $250^{\circ}$  als hellgrünes Pulver erhalten (Reindel, J. pr. 100. 1). In  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. eingelegerter Kalkstein bedeckt sich mit warzenförmigen Kryst. (Becquerel, C. r. 34. 573); entsteht beim Auflösen von  $\text{CuSO}_4$  in Brunnenwasser durch Einwirkung des gelösten  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  (Grimbert und Barré, J. Ph. [5] 21. 414). Durch Kochen von  $\text{CuO}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  hinterbleibt ein dem Brochantit sehr ähnlicher Körper (Tüttschew, Z. 1870. 109). Die Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von  $\text{MgCO}_3$  bei 240 bis  $250^{\circ}$  liefert  $\text{CuO}$ , zumeist in Pseudomorphosen nach Brochantit, neben durch  $\text{Mg}$  neutralisirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rousseau und Tite, C. r. 113. 191).

$7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Zusatz von sehr verd.  $\text{NH}_3$  zu konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  bis zur Bildung eines Niederschlages, Abfiltriren desselben und vollständige Fällung des Filtr. Feinkörniges, bläulichgrünes, undeutlich krystallin. Pulver, bei 280 bis  $290^{\circ}$  missfärbig, bei  $320^{\circ}$  unschön dunkelgrün, gibt bei dunkler Rothglut wasserfreies  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3$  (Habermann, M. 5. 432).

$7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zusatz von frisch bereiteter  $\text{KOH}$ -Lsg. zu siedender, auch nur auf 40 bis  $50^{\circ}$  erw., überschüssiger  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. erhalten; die zuerst entstehenden schwarzen Flocken verwandeln sich in einen blaugrünen Niederschlag (Reindel l. c.); aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und frisch gefälltem  $\text{CuCO}_3$  beim Stehen unter  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. (Proust, Gehl. A. 6. 567). Schwarzes  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet dabei ein feines, blass bläulichgrünes Pulver  $18\text{CuO} \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  (Roucher, J. Ph. [3] 37. 249). Beim Verdampfen von mit  $\text{CuO}$  ges. Lsg. von



$\text{CuSO}_4$  entstehen vierseitige, zugespitzte Säulen, heller als  $\text{CuSO}_4$  (Leblanc, J. Phys. 55. 301; Hünfeld, Schw. 50. 342); lebhaft grüne, rhombische Prismen, auch krystallin. Krusten (Roucher l. c.; auch Thomson, A. phil. 17. 244). Auch durch Fälln von  $\text{CuSO}_4$  mit unzureichendem  $\text{KOH}$  oder  $\text{NH}_3$  in der Kälte (Proust, A. ch. 32. 34; Kühn, Schw. 60. 343; Berzelius, Gilb. 40. 300). Aus mit  $\text{NH}_3$  übersättigter Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  beim Stehen an der Luft (Kühn l. c.). Bei der Einwirkung von heissem  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$  oder beim Kochen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Reindel l. c.; Brunner, P. A. 15. 477; Kühn, A. P. [2] 50. 281). Beim Erwärmen von Lsg. von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit metallischem  $\text{Cu}$ ; aus  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; durch Erhitzen von in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gelöstem  $\text{CuO}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre auf  $200^\circ$ ; aus ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und Cuprammoniumsulfat bei gewöhnlicher T. oder beim Erhitzen im Rohre auf  $150^\circ$  (Andrée, C. r. 100. 1138). Blaugrünes Pulver, verliert bis  $200^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $250^\circ$  2 Mol.; bei höherer T. zerfällt es, so dass  $\text{CuSO}_4$  daraus lösl. wird (Proust, Reindel); durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  unverändert, durch Erhitzen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. theilweise zur blauen Flüss. lösl. (Andrée l. c.).

$3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen einer konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  auf  $240$  bis  $250^\circ$  als grüne, aus kleinen Körnern oder Warzen bestehende Krusten, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., llösl. in warmen Säuren; dem von Roucher (J. Ph. [3] 37. 249) aus  $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  dargestellten Salze  $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlich (Steinmann, B. 1882. 1412).

$3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen der Lsg. von 2 Mol.  $\text{CuSO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{ZnO}$  (Brunner, Smith; Reindel, J. pr. 102. 204); auch durch Kochen der Lsg. von  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Perroz, A. ch. [3] 25. 279); durch Erhitzen von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  im Rohre auf  $200^\circ$  (Shenstone, Soc. 47. 375); durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  aus  $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  (Roucher l. c.); durch Fällung von überschüssiger, siedender  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ammoniumsquesquikarbonat oder basischem  $\text{MgCO}_3$  (Reindel l. c.). Blass blaugrün (Reindel), schöne, grüne, rhombische Kryst. (Shenstone); unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis  $190^\circ$  unveränderlich (Shenstone), bis  $270^\circ$  (Reindel l. c.).

$6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich durch Fälln von überschüssiger, siedender  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  und vollständiges Auswaschen (Reindel); aus  $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  an feuchter Luft neben  $\text{CuSO}_4$  (Roucher l. c.); in geringer Menge beim Kochen einer neutralen wässerigen Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  (Pickering, Ch. N. 47. 181); auch beim Einhalten gewisser Gewichtsverhältnisse mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Habermann, M. 4. 787). Beim Erhitzen einer ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit Dimethyl- oder Diäthylanilin als blaugrüner Niederschlag (Marchlewski und Sachs, Z. anorg. Ch. 1. 405); schön blaugrün (Reindel), grünlichblau (Pickering l. c.); bis  $270^\circ$  unverändert; wird in höherer T. zersetzt (Reindel, Marchlewski und Sachs l. c.).

$8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei der Einwirkung von Chinolin auf  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. als hellgrüner Niederschlag, der sich schon bei  $200^\circ$  zersetzt (Marchlewski und Sachs l. c.).

$5\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als grüner Anflug nadel-förmiger, mikroskopischer Kryst. auf Porzellanjaspis in Planitz bei Zwickau, wahrscheinlich mit Herrengrundit identisch (Weissbach, J. Min. 1883. 2. 120).



$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  entsteht beim längeren Erhitzen von  $\text{CuSO}_4$  bis zum Rothglühen; orangegelbes, amorphes Pulver, in trockener Luft unveränderlich, geht an feuchter Luft oder mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2$  resp.  $2,5\text{H}_2\text{O}$  über (Roucher l. c.).

**Verbindungen des  $\text{CuSO}_4$  mit Sulfaten.**  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Cyanochoirit in den Laven des Vesuvs, wird erhalten durch Mischen der Lsgn. der beiden neutralen Salze oder Lösen von  $\text{CuO}$  oder  $\text{CuCO}_3$  in der Lsg. von  $\text{KHSO}_4$  und Krystallisiren. Blassblaue, monokline Kryst., mit den Salzen der Reihe  $\text{R}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{R}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  isomorph (Mitscherlich); Krystallformen siehe bei Brooke (A. Phil. 23. 118). SG. 2,137 (Kopp), 2,164 bei  $3,9^\circ$  (Joule und Playfair), 2,137 (Schiff). Gibt bei  $100^\circ$  an der Luft 3 Mol. (Graham, Phil. Mag. 4. 418), in höherer T. alles  $\text{H}_2\text{O}$  ab, verwandelt sich dabei in eine zerreibliche, fast farblose Masse, die in Glühhitze unter Verlust von etwas Säure schmilzt (Vogel) und zur blauen Masse erstarrt (Graham l. c.; Böttger, P. A. 50. 43; Pierre, A. ch. [3] 16. 251). An feuchter Luft nimmt das trockene Salz wieder  $\text{H}_2\text{O}$  auf. Die Lösungswärme für  $(\text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4) = 20000$  cal., für  $(\text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}) = 22990$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für jedes Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  werden im Mittel 3828 cal. entwickelt (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1). In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; die Lsg. scheint nicht das Doppelsalz, sondern ein Gemenge der Komponenten zu enthalten, da  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$ , wie in Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  die gleiche Wärmeentwicklung zeigt, und die Fällungswärme des Doppelsalzes mit  $\text{BaCl}_2$  gleich ist der Summe der Fällungswärmen der beiden Komponenten (Favre und Valson, C. r. 77. 907); vergl. auch das folgende Salz. Die Lösungswärme für  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ist für  $n = 0 + 7909$  cal.,  $n = 1 + 4055$  cal.,  $n = 2 + 446$  cal.,  $n = 3 - 2634$  cal.,  $n = 4 - 5010$  cal.,  $n = 5 - 9176$  cal.,  $n = 6 - 11900$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1); später wurden gefunden für  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 + 9400$  cal., für  $6\text{H}_2\text{O}$  enthaltendes  $-13570$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz  $+9709$  cal., für Salz mit  $6\text{H}_2\text{O} -13728$  cal. (Pickering, Soc. 49. 260).

$4\text{CuO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Erhitzen der Lsg. des vorigen auf  $60$  bis  $100^\circ$  als hellgrünes, undeutlich krystallin. Pulver ab; ist mit wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen und zwischen Papier zu pressen; die Lsg. enthält das vorige Salz (Brunner, P. A. 15. 476). Hinterlässt bei wiederholtem Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein Gemenge mehrerer basischer Cuprisulfate (Brunner),  $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Persoz),  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Reindel).

**$\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .** Eine gemischte Lsg. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  lässt jedes Salz getrennt kryst.; bei Anwendung von  $\text{NaHSO}_4$  kryst. anfangs ebenfalls die getrennten Salze, später aber ein unbeständiges Doppelsalz mit wahrscheinlich 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; verhält sich wie das K-Salz, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  leicht in seine Komponenten zerlegt (Graham, Phil. Mag. 4. 420).

**$\text{CuSO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .** Es scheint kein Doppelsalz zu bestehen (Ram-melsberg, A. B. 1848. 385).

**$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  entsteht durch Krystallisation der gemischten Lsgn. der beiden Komponenten, auch der Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wobei das Doppelsulfat kryst., das Doppelchlorid in Lsg. bleibt (Vogel,



J. pr. 2. 194). Hellblaue, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., monokline Kryst., mit den gleich zusammengesetzten Doppelsulfaten anderer Metalle isomorph; Krystallformen bei Miller (Phil. Mag. [3] 6. 105; auch Murmann und Rotter, A. W. 34. 2. Abth. 170). SG. 1,757 (Kopp), 1,894 bei  $3,9^\circ$  (Joule und Playfair), 1,931 (Schiff). Verwittern an trockener, warmer Luft (Vogel), verlieren bei  $120^\circ$  das gesammte  $\text{H}_2\text{O}$  (Rheineck, D. 202. 271), schmelzen beim Erhitzen unter Grünfärbung, Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , hinterlassen bei schwachem Glühen  $\text{CuSO}_4$  (Rheineck l. c.), lösl. in 1,5 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ , daraus grösstentheils wieder kryst. (Vogel).

$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{K} \cdot \text{NH}_4) \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist wie die anderen Doppelsalze darstellbar; SG. 2,035 (Schiff l. c.).

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Das Gemisch der Lsgn. der beiden Salze kryst. bei Ueberschuss von  $\text{CuSO}_4$  triklin mit  $5\text{H}_2\text{O}$ , bei Ueberschuss von  $\text{MgSO}_4$  monoklin mit  $7\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich); in ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  löst sich  $\text{MgSO}_4$  auf, der ungelöst bleibende Ueberschuss geht allmählich in ein Doppelsalz über (Karsten); aus einer Lsg. von gleichen Mol. beider Salze kryst. das dunkelblaue triklone, mit mindestens 7Cu auf 1Mg und das hellblaue monokline mit 1Cu auf 1 oder mehr Mg (Rammelsberg, P. A. 91. 321). Das Salz mit  $14\text{H}_2\text{O}$  bildet schön himmelblaue Tafeln und Säulen, isomorph mit  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Vohl). SG. 1,813 (Schiff, A. 107. 64).

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdunsten einer ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit so viel  $\text{MgSO}_4$ , als sie zu lösen vermag. Grosse Kryst., mit dem analogen Co-Salz isomorph (v. Hauer, P. A. 125. 638).

$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{MgSO}_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ , SG. 1,713 (Schiff l. c.), ferner die gemischten Doppelsalze:

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , blassblaue Kryst., isomorph mit  $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bette, A. 14. 284), lichtblaue, monokline Säulen und Tafeln (Vohl, A. 94. 57);

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , SG. 1,951 (Schiff l. c.);

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , SG. 1,910 (Schiff l. c.).

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{ZnSO}_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus Lsgn. mit vorwiegendem  $\text{CuSO}_4$  (Mitscherlich); bei mindestens 5Cu auf 1Zn (Rammelsberg l. c.) kryst. die beiden Salze triklin mit  $5\text{H}_2\text{O}$ , bei vorwiegend  $\text{ZnSO}_4$  monoklin mit  $7\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz mit 1Cu auf 3Zn wird im Grossen aus den Cu-Erzen von Chessy gewonnen; kryst. aus entsprechend gemischter Lsg. in grossen, hellblauen, monoklinen Prismen; bei 1Cu auf 1Zn kryst. zuerst zwei Drittel des Cu, dann dieses Salz (Lefort, A. ch. [3] 23. 95; Nicklès l. c. 104). Verwittert an der Luft, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , auch bei 100 bis  $120^\circ$  alles Krystallwasser, wird weiss; ist erst über  $300^\circ$  ganz wasserfrei. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $8^\circ$  80 Thle. Salz, bei  $100^\circ$  in allen Verhältnissen (Lefort l. c.).

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{ZnSO}_4 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von  $\text{CuSO}_4$  in ges.  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. oder umgekehrt (Karsten); durch Zusatz von so viel  $\text{ZnSO}_4$  zu ges.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg., als diese zu lösen vermag, und freiwilliges Verdunsten; mit dem entsprechenden Co-Salz isomorph (v. Hauer, P. A. 125. 637).

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  fällt aus dem Gemische der beiden übersättigten Lsgn. durch Berührung mit einem Kryst. von tetragonalem  $\text{NiSO}_4$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 66. 497).

$2(\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Mischen der möglichst konz. Lsgn. der beiden Salze, Zusatz eines grossen Ueberschusses von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen auf  $200^\circ$ ; rosenfarbig, in  $\text{H}_2\text{O}$  anfangs unlösl., wird dann dadurch zersetzt (Étard, C. r. 86. 1399). Ferner die gemischten Doppelsalze:

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Bette l. c.);

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Vohl l. c.);

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Vohl l. c.).

$\text{CuO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Linarit, ist monoklin. Krystallformen bei Hessenberg (Min. Notizen 7), Kokscharov (Min. Russl. 4. 139), Peters (A. W. 44. 2. Abth. 168), glas- bis diamantglänzend, tief azurblau. SG. 5,3 bis 5,45; Analysen bei Brooke (A. Phil. [2] 4. 117), Thomson (Phil. Mag. [3] 17. 402), v. Kobell (J. pr. 83. 451).

**Cupridithionat**  $\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Füllen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit Lsg. von  $\text{BaS}_2\text{O}_6$ . Triklone Kryst.; Formen bei Grailich und Murmann (A. W. 27. 2. Abth. 171); schwach verwitternd; verknistern beim Erhitzen unter Verlust von allem  $\text{H}_2\text{O}$ , sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. (Heeren, P. A. 7. 181). Die Lösungswärme =  $-4870$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 17. 165).

$4\text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich auf Zusatz von wenig  $\text{NH}_3$  zur Lsg. des vorigen. Spangrüner Niederschlag, der aus der Luft keine  $\text{CO}_2$  anzieht, beim Erhitzen zuerst satt grün, dann ockergelb wird; in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wlösl. (Heeren l. c.).

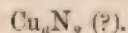
**Cuprotetrathionat**  $\text{Cu}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$  entsteht bei der Einwirkung von  $\text{BaS}_2\text{O}_8$  auf  $\text{CuSO}_4$  in Lsg.; sehr zersetzlich, zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen nach:  $\text{Cu}_2\text{S}_4\text{O}_{10} = 2\text{CuS} + 2\text{SO}_3$  (Chancel und Diacon, C. r. 56. 710).

**Cupritetrathionat**  $\text{CuS}_4\text{O}_{10}$  kryst. beim Lösen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in wässriger  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$  und Verdunsten (Kessler, P. A. 74. 249), zersetzt sich nicht wie das vorige (Chancel und Diacon l. c.).

## Kupfer und Stickstoff.

### Stickstoffkupfer.

#### Kupfernitrid.



**Bildung.** Direkte Verbindung beider Elemente beim Glühen von Cu in N oder  $\text{NH}_3$  tritt nicht ein;  $\text{NH}_3$  wird in N und H zersetzt, dabei wird das Cu spröde, gelb oder gelbweiss (Thénard); Cu nimmt ganz unbedeutend (ca. 0,3%) an Gewicht zu; SG. geht auf 8,866 bis 7,792



herab (Savart, A. ch. 37. 326); auf 5,5, wobei sich Cu anders färbt, porös, krystallin. wird; es wird N vorübergehend aufgenommen, entweicht aber wieder (Despretz, A. ch. 42. 122); das durch Zersetzung von  $\text{NH}_3$  entstehende Gasgemenge enthält weniger N als dem H entspricht (Pfaff, P. A. 42. 164); enthält die theoretische Menge ohne Aenderung der Eigenschaften des Cu (Schrötter, A. 37. 136). Bei der Elektrolyse von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Ueberschuss mit Cu als Anode, Pt als Kathode entsteht an der Anode ein chokoladebraunes Gerinnsel, das gewaschen und getrocknet SG. 5,9 hat, beim Erhitzen N entwickelt und metallisches Cu hinterlässt (Grove, Phil. Mag. 19. 100). Die Substanz soll  $\text{Cu}_2\text{O}$  und C enthalten (Aslanoglon, Ch. N. 64. 313).

Beim Ueberleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  über gefälltes  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $250^\circ$  entsteht unter Wärmeentwicklung, Bildung von N und  $\text{H}_2\text{O}$  eine grüne Substanz. Durch Glühen aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  erhaltenes CuO reagiert erst bei höherer T. und weniger vollständig (Schrötter l. c.); etwa vorhandenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird durch ein Gemenge von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entzogen, die Substanz dabei dunkelgrau (Berzelius, Berz. J. 21. 88); bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf gelinde erw. CuO entsteht ein amorpher, grüner Körper (Warren, Ch. N. 55. 105).

Eigenschaften. Grünschwärzes (Schrötter l. c.), amorphes, grünes (Warren l. c.), dunkelgraues (Berzelius l. c.) Pulver, das beim Erhitzen an der Luft bei ca.  $300^\circ$ , in O bei niedrigerer, in N oder  $\text{CO}_2$  bei höherer T. in N und Cu zerfällt (Schrötter l. c.); das mit  $\text{NH}_3$  gereinigte zerfällt schon in niedriger T. mit Verpuffung (Berzelius), mit Heftigkeit (Warren); Cl zersetzt es in  $\text{CuCl}_2$  und N, HCl nach:  $\text{Cu}_6\text{N}_2 + 8\text{HCl} = 3\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Gmelin), in  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Schrötter);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt N neben Cu;  $\text{HNO}_3$  oxydirt es heftig; andere Säuren zersetzen es um so langsamer, je verdünnter sie sind (Schrötter), geben  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Verbindungen und  $\text{NH}_3$  (Berzelius).

### Cuprammonium und Verbindungen desselben.

**Cuprammonium.** Bei der Elektrolyse einer gemischten Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht eine graurothe, schwammige Masse von Cu, die 1%  $\text{NH}_4$  enthält (Kern, Ch. N. 32. 152); bei der Einwirkung von  $\text{Na} \cdot \text{NH}_3$  auf  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht eine tiefblaue, metallglänzende, im zugeschmolzenen Rohre nur kurze Zeit beständige Flüss., die wahrscheinlich  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  ist (Weyl, P. A. 123. 350). Salze desselben siehe unten.

**Kupferoxydulammoniak.** Durch Einwirkung von Kupferfeilspähnen auf Kupferoxydammoniak, von  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  auf wässrige konz. Lsg. von  $\text{NH}_3$  bei Luftabschluss, beim Lösen des aus gleichen Mol.  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit NaOH entstehenden Niederschlages in  $\text{NH}_3$  (Wagner, Ch. C. 1863. 239) entsteht eine bei Luftzutritt sich allmählich blau färbende Lsg. (Bergmann, Opusc. 3. 389; Proust), die energisch reduzierend wirkt (Wagner), Acetylen beim Einleiten unter Bildung von rothem, explosiblem  $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_2$  aufnimmt.

**Kupferoxydammoniak.** In Lösung. Bildung. Bei Luftzutritt zur Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$ , durch Einwirkung von wässrigem  $\text{NH}_3$  und

Luft auf Cu, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>. Bei Abwesenheit von Säuren, besonders CO<sub>2</sub> löst NH<sub>3</sub> trockenes CuO kaum (Berzelius); Lsg. erfolgt sofort reichlich bei Zusatz von selbst nur einer Spur eines NH<sub>3</sub>-Salzes (Berzelius; Wittstein, Rep. 57. 32). Bei Einwirkung von NH<sub>3</sub> und Luft (Malaguti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 441), von NH<sub>3</sub>, Luft und O (Schönbein, A. B. 1856. 580) bildet sich CuO.2NH<sub>3</sub>.N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dabei nimmt das Cu doppelt so viel O auf, als das NH<sub>3</sub> (Berthelot und Péan de Saint-Gilles, A. ch. [4] 1. 381); es findet dabei Wärmeentwicklung statt (Péligot, C. r. 47. 1034); die Lsg. wird befördert durch Zusatz von etwas NH<sub>4</sub>Cl (Schweizer, J. pr. 76. 344), von PtCl<sub>4</sub> (Knop, Ch. C. 1859. 463). Beim Eintauchen einer Cu-Platte in NH<sub>3</sub>-Lsg. und Berührung der Oberfläche mit einer Pt-Platte; werden die beiden Platten durch einen Draht verbunden, so entsteht ein kurz dauernder Strom von 0,5 bis 0,6 Volts; bei Verwendung von Platinschwamm wird der Strom kräftiger und wächst mit der Stärke der NH<sub>3</sub>-Lsg. (Wright und Thomson, Ch. N. 55. 167). Dunkellasureblaue Flüss.; durch Zusatz von viel H<sub>2</sub>O wird Cu(OH)<sub>2</sub> abgeschieden (Berzelius; Baubigny, C. r. 104. 1616; auch Prud'homme, Mon. scient. [4] 5. 681); SO<sub>2</sub> fällt fast alles Cu als Cu<sub>2</sub>O (Vogel); P entfärbt unter Bildung von Kupferoxydulammoniak, fällt sodann metallisches Cu; KOH fällt nach einiger Zeit Cu(OH)<sub>2</sub>, beim Kochen 3CuO.H<sub>2</sub>O (Berzelius); As fällt unvollständig, ebenso Sn, Cd und Fe, dagegen Pb fast nichts (Fischer, P. A. 8. 492); Fe fällt bei Gegenwart von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl das Cu langsam (Wetzlar, Schw. 50. 161). Die Lsg. löst Cellulose in der Kälte (Schweizer, J. pr. 72. 109); wird deshalb nach dem Entdecker dieser Eigenschaft gewöhnlich Schweizer'sche Flüssigkeit genannt; sie enthält nach Baubigny (l. c.) Cuprammoniumhydroxyd, und nur dieses besitzt die genannte Eigenschaft, das aus CuSO<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub> bereitete, sogen. Eau céleste dagegen nicht; das freie Oxyd resp. Hydroxyd existirt nach Maumené (C. r. 95. 223) nicht. Der Cellulose gegenüber ist es ein stärkeres Oxydationsmittel als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; verwandelt dieselbe in Oxycellulose (Prud'homme l. c.); wirkt wegen der leichten Bildung von HNO<sub>2</sub> in der Lsg. auf organische Substanzen heftig oxydirend und zersetzend (Löw, J. pr. [2] 18. 298); entfärbt Indigo (Prud'homme).

**3CuO.4NH<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O** wurde durch Fällung von CuCl<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> einmal zufällig als blauer, dem Cu(OH)<sub>2</sub> ähnlicher, leicht auszuwaschender Niederschlag erhalten; verliert dabei kein NH<sub>3</sub>, ist frei von Cl; bei 149° unverändert, in etwas höherer T. unter Zischen in N, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und ein Gemenge von Cu und Cu<sub>2</sub>O zersetzlich (Kane, A. ch. 72. 283).

**CuO.4NH<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O** entsteht durch Abkühlen der Mutterlauge von 3CuO.10NH<sub>3</sub>.2CrO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O und Auskrystallisiren der Hauptmenge des gelösten Salzes, Verdunsten der Flüss. in einer Atm. von trockenem NH<sub>3</sub>, Zerfliessenlassen des Rückstandes in einer Atm. von feuchtem NH<sub>3</sub>, Abgiessen der Flüss. vom ungelösten Salze und Verdunsten der Lsg. in einer Atm. von trockenem NH<sub>3</sub>. Lange, lasurblaue, leicht zerbrechliche, zerfliessliche Nadeln; durch H<sub>2</sub>O, auch an der Luft leicht zersetzlich, verglimmt beim Erhitzen und zerfällt dabei in H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, N und metallisches Cu; beim Erhitzen mehrerer Kryst. in einer offenen Pt-Schale von einem Punkte aus verglimmt die ganze Masse, die Kryst. verlängern sich nach ihrer Axe und hinterlassen, sich dabei



windend, ein dünnes, gebogenes Rohr von Cu (Malaguti und Sarzeau. A. ch. [3] 9, 438).

**Cuprammoniumsalze.** Die auf 1 Doppelat.  $\text{Cu}_2$  oder 1 At. Cu vorhandene Menge  $\text{NH}_3$  beträgt in den weitaus meisten Verbindungen 2 oder 4 Mol.; dieselben lassen sich von einem  $\text{Cu}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ , Cuproammonium, resp.  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ , Cupriammonium, wie von einem  $\text{Cu}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ , Cuprotetrammonium, resp.  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ , Cupritetrammonium, die sämtlich zweiwerthige Gruppen darstellen, ableiten; sämtliche Cuproammoniumverbindungen sind weiss, die Cupriammoniumverbindungen grün, die Cupritetrammoniumverbindungen intensiv blau, die zwei  $\text{J}_2$  und  $\text{J}_4$  enthaltenden Jodide braun; die wenigen Verbindungen, die Cu und  $\text{NH}_3$  in den Verhältnissen 3:2, 1:1, 1:3 enthalten, sind grün, diejenigen mit 1 Cu auf 5 und 6  $\text{NH}_3$  blau. Die Verbindungen mit Cl, Br, J und S folgen hier der Reihe nach, diejenigen mit N-, P-, As-, Sb- und C-haltigen Säuren bei den Verbindungen des Cu mit diesen Elementen weiter unten; sämtlich nach wachsendem  $\text{NH}_3$ -Gehalt geordnet.

**Verbindungen mit 1 Cu auf 1  $\text{NH}_3$ .**  $\text{CuO} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$  bleibt beim gelinden Erhitzen von mit  $\text{NH}_3$  ges., trockenem  $\text{CuSO}_4$  (Graham, A. 29. 32), bei allmählichem Erhitzen von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht über  $203^\circ$  (Kane, A. ch. 72. 265) als grünes Pulver zurück, vielleicht  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{NH}_2)$ .

**Verbindungen mit 1 Cu auf 2  $\text{NH}_3$ .**  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht durch Kochen von fein vertheiltem Cu mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. bis zur lebhaften Entwicklung von  $\text{NH}_3$  und rasches Erkalten der Flüss. als kleine, weisse Kryst., bei langsamem als grosse, gut ausgebildete Rhombendodekaëder; zumeist gemengt mit blauem  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , von diesem durch Auslesen zu trennen, besser durch rechtzeitiges Abgiessen der Mutterlauge und Waschen der zuerst abgeschiedenen weissen Kryst. mit Alk.; auch durch Eingiessen der siedenden Lsg. in das halbe Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , Abfiltriren von sich ausscheidendem  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  und Abkühlen des Filtr. (Ritthausen, J. pr. 59. 369). In Lsg. zu erhalten durch Behandeln von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NH}_3$ ; KOH fällt aus ihr  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  (Rose); die Lsg. färbt sich an der Luft blau. Das feste Salz wird an der Luft oberflächlich violett, durch Oxydationsmittel braun, verliert bei  $100^\circ$  etwas  $\text{NH}_3$ ; beim Glühen entweichen  $\text{NH}_3$ , etwas  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , kein  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bleibt zurück. Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  gelb gefärbt, dann zersetzt; heisses  $\text{H}_2\text{O}$  hinterlässt einen braunen Rückstand. Auch durch Säuren zersetzlich, nicht durch Alk. (Ritthausen).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  auf  $149^\circ$  (Kane l. c.); durch Sättigen von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  in der Wärme (Graham l. c.). Grünes Pulver; zerfällt bei stärkerem Erhitzen nach:  $6\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 = 3\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{N}$ ; mit  $\text{H}_2\text{O}$  nach:  $6\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{CuO} + 8\text{NH}_4\text{Cl}$  (Kane).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  ist in der Mutterlauge von  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  enthalten; bildet sich aus derselben unter Grünfärbung beim Stehen an der Luft. Reguläre Würfel; die grösseren dunkelgrün, äusserst glänzend; die kleineren lebhaft grün, durchsichtig, bei  $100^\circ$  unveränderlich; zerfällt bei Glühhitze in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  führt sie in ein blaues, weiterhin gelblichgrünes Pulver über; Alk. wirkt so viel schwächer, dass die Kryst. damit gewaschen werden können; Säuren zersetzen es (Ritthausen l. c.).

$\text{CuJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lsg. von J auf konz. Lsg. von CuO in  $\text{NH}_3$  unter vorübergehender Abscheidung von Jodstickstoff, der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt; die bleibend grün gewordene Flüss. scheidet sehr glänzende, grüne Nadeln ab, die rasch auf Thonplatten zu trocknen sind; an der Luft zersetzlich unter Braunfärbung, Verlust an J und  $\text{NH}_3$  und Zurücklassung von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ; ganz unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Kochen damit zersetzt, in  $\text{NH}_3$  lösl., daraus kryst.  $\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (Saglier, C. r. 102. 1552).

$\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$  bildet sich durch Erhitzen von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf  $149^\circ$  als apfelgrünes Pulver, das an der Luft durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  allmählich, beim Befeuchten mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Wärmeentwicklung sofort blau wird;  $\text{H}_2\text{O}$  im Ueberschuss zersetzt es in  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Kane l. c.).

$\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 + 3\text{CuO} + 5\text{H}_2\text{O}$  fällt beim Verdünnen einer konz. Lsg. von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$  mit verhältnissmässig kleinen Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  allmählich als dunkelblau-violetter Niederschlag (ob rein?); auf Zusatz von mehr  $\text{H}_2\text{O}$  werden die Niederschläge stets lichter gefärbt und ärmer an  $\text{NH}_3$ ; durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich unter Abscheidung von CuO und Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; trockene  $\text{CO}_2$  wirkt wenig ein, feuchte verwandelt es in Karbonat (Pickering, Soc. 43. 336).

**Verbindungen mit 1 Cu auf 3  $\text{NH}_3$ .**  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ , aus mit  $\text{NH}_3$  übersättigter konz. Lsg. von  $\text{CuBr}_2$  durch Alk. als kleine, dunkelgrüne Kryst. fällbar, gibt beim Erhitzen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und ein Gemenge von  $\text{CuBr}_2$  und CuO, ist in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe lösl., beim Verdünnen der Lsg. erfolgt Abscheidung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , beim Erwärmen derselben Bildung von  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 55. 246).

$3(\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3) + \text{NH}_3$ , von Richards und Shaw (Am. 15. 642, auch Ch. N. 69. 21, 27) unter der Formel  $3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  beschrieben, entsteht beim Zufügen von HBr zu einem Gemische von  $\text{CuBr}_2$ , Alk. und so viel wässrigem  $\text{NH}_2$ , dass alles Cu in Lsg. bleibt, allmählich in tief indigoblauen, fast schwarzen Kryst. In Alk. fast unlösl., wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt; im feuchten Zustande verliert es  $\text{NH}_3$ , geht beim Erwärmen in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Br}_2$  über.

**Verbindungen mit 1 Cu auf 4  $\text{NH}_3$ .**  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in heiss ges. wässrige Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  unter Auflösung des anfangs sich bildenden Niederschlages und nachfolgende Abkühlung der Flüss. als dunkelblaue, kleine Octaëder oder zugespitzte, quadratische Säulen, die beim Trocknen durch Verlust von  $\text{NH}_3$  grün werden; beim Erhitzen bis  $149^\circ$  entweichen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{NH}_3$  (Kane, A. ch. 72. 273).



$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Oxydation der Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{NH}_3$  an der Luft; aus ges. Lsg. in dünnen, gut ausgebildeten, wahrscheinlich rhombischen Prismen, aus verd. Lsg. in sehr schönen, ausgebildeten, grossen Kryst.; auch bei Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. auf Cu bei gewöhnlicher T. An der Luft sehr rasch zersetzlich, die Kryst. verlieren den Glanz, überziehen sich bei anhaftender Mutterlauge mit einer bläulichgrünen Schicht; gut getrocknet sind sie länger haltbar, werden nach längerer Zeit jedoch stets matt und zersetzen sich oberflächlich unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , sowie Aufnahme von O. Das durch Zerreiben erhaltene violette Pulver wird an der Luft grünlich, bei  $100^\circ$  unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht auch von  $\text{NH}_3$ , dunkelbraun; wird beim Glühen in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. zersetzt.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  zieht  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus, lässt  $\text{Cu}_2\text{O}$  und einen gelbgrünen Körper zurück. In  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. reichlich lösl., jedoch auch zum Theil zersetzt, beim Kochen unter Zurücklassung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO}$ . Säuren zersetzen es unter Bildung von  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ritthausen l. c.).

$\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{CuCO}_3$  in wässriger Lsg. von  $\text{HClO}_4$ , Uebersättigen mit  $\text{NH}_3$  und Zusatz von Alk.; kleine dunkelblaue, nicht zerfliessliche Kryst., die an der Luft in ein grünes Pulver zerfallen; wird in Lsg. durch Kochen vollständig in  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$  und  $\text{NH}_3$  zersetzt (Roscoë, A. 121. 346).

$\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Bildung wie die der analogen Jodide; nähere Angaben fehlen (Saglier, C. r. 102. 1552).

$\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_2\text{O}_5$  fällt aus der Lsg. von  $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$  in  $\text{NH}_3$  auf Zusatz von Alk. in dunkelblauen Nadeln oder als Pulver; wird beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Entwicklung von N,  $\text{NH}_3$ , Br und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, an der Luft grün; in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zur blauen Flüss. lösl. Mehr  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet daraus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ab,  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)\text{BrO}_3$  bleiben gelöst (Rammelsberg, P. A. 52. 92).

$\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  bildet sich bei der Absorption von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  unter Wärmeentwicklung (Rammelsberg, P. A. 48. 162); durch Eingiessen einer farblosen, aus mit  $\text{NH}_3$  übersättigter Lsg. eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit metallischem Cu dargestellten Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  in wässrige Lsg. von KJ. Farblose, glänzende Säulen, auch weisses Krystallmehl; beim Kochen von alkoholischer J-Lsg. mit  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$  und Cu bis zur Entfärbung und Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen weisser Nadeln ab (Saglier, C. r. 102. 1552); nicht ohne Zersetzung zu trocknen, wird an der Luft unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  grün (Levol, N. J. Ph. 4. 328); das von trockenem  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  absorbirte  $\text{NH}_3$  entweicht wieder bei stärkerem Erhitzen (Rammelsberg l. c.).

$\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fällt aus ges. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  oder Kupferacetat in warmem, wässrigem  $\text{NH}_3$  durch KJ als blaues Krystallmehl, durch Lösen in warmem, wässrigem  $\text{NH}_3$  in Kryst. zu erhalten (Berthémot, J. Ph. 15. 445); entsteht durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  in kochendem  $\text{NH}_3$  bei Luftzutritt unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$ ; beim Erkalten der blauen Flüss. kryst. zuerst farbloses  $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , dann das dunkelblaue Jodid (Rammelsberg, P. A. 48. 162); entsteht bei längerem Stehen von alkoholischer J-Lsg. mit  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$ , bis der gebildete Jodstickstoff wieder gelöst ist; auch direkt beim Kochen von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$  mit J (Saglier l. c.). Dunkelblaue Tetraëder (Berthémot),

rhombische Säulen (Rammelsberg); Krystallformen bei Hahn (A. P. [2] 97. 40), auch Jörgensen (J. pr. [2] 2. 347). Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{NH}_3$ , J und  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  (Berthémot), entwickelt unter Grünfärbung  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ , gibt einen bei stärkerem Erhitzen unter Entflammung zu  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  schmelzenden Rückstand (Rammelsberg), ist an der Luft zersetzlich unter Verlust von  $\text{NH}_3$  und grüner (Rammelsberg), braunschwarzer (Berthémot) Färbung, gibt durch Rösten  $\text{CuO}$  (Jörgensen); wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gibt eine durch mehr  $\text{H}_2\text{O}$  sich trübende, blaue Lsg. und grüne Flocken (Rammelsberg), kalter Alk. und Ae. sind ohne Wirkung; kochender Alk. färbt sich braun, den Rückstand grün (Berthémot).

$\text{CuJ}_2 \cdot \text{J}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  fällt durch Zusatz von auf  $30^\circ$  erw. alkoholischem  $\text{NH}_3$  zur auf dieselbe T. erw. Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  in J-haltigem Alk. nach einigen Stunden als glänzender, krystallin. Niederschlag, der schnell mit kaltem Alk. zu waschen und über  $\text{CaCl}_2$  zu trocknen ist (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 353). Beim Auflösen der entsprechenden Menge J in Lsg. von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$  (Saglier l. c.); beim Erkalten der Lsg. von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in  $\text{NH}_4\text{J}$ -Lsg. (Saglier, C. r. 104. 1440). Braunschwarze, rhombische Tafeln (Jörgensen); schwarzviolette, glänzende Nadeln (Blomstrand, Chemie der Jetztzeit 1869. 296); schwarze Nadeln, im reflektirten Lichte tiefschwarz, im durchfallenden intensiv grün (Saglier). Wird an der Luft bald matt unter Verlust von etwas J (Jörgensen), ist in der Mutterlauge gut haltbar, an der Luft rasch zersetzlich, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., schwerlösl. in  $\text{NH}_3$ , geht damit in  $\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  über (Saglier); gibt beim Rösten reines  $\text{CuO}$ , mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Jörgensen).

$\text{Cu}_3\text{J} \cdot \text{J}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht durch Mischen der auf  $50^\circ$  erw. Lsgn. von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und J in KJ und möglichst rasches Filtriren in ein auf  $50^\circ$  erw. Gefäß (Jörgensen l. c.); aus den Mutterlaugen des vorigen durch neuerliches Lösen von J (Saglier, C. r. 102. 1552); beim Erkalten der Lsg. von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in der Lsg. von J in  $\text{NH}_4\text{J}$  (Saglier, C. r. 104. 1440). Schön braune Kryst.: rechteckige Tafeln; vertragen das Trocknen nicht, sind aber im verschlossenen Gefäße unter  $\text{H}_2\text{O}$  längere Zeit haltbar (Jörgensen l. c.); schwarze Nadeln und Blättchen mit einem Stich ins Violette, mit rother Farbe durchsichtig; in der Lauge weniger veränderlich als das vorige, an der Luft nicht haltbar, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich; schwerlösl. in  $\text{NH}_3$  (Saglier l. c.).

$\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 + \text{J}_2\text{O}_5$  bildet sich beim Lösen von  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$  in heissem  $\text{NH}_3$  und Erkalten als lasurblaue Säulen; die Mutterlauge gibt auf Zusatz von Alk. dasselbe Salz als Krystallmehl; gibt beim Erhitzen  $\text{NH}_3$ , J, O und  $\text{H}_2\text{O}$ ; mit  $\text{H}_2\text{O}$  tritt Zersetzung unter Abscheidung eines hellblauen Pulvers ein; Formel nicht festgestellt (Rammelsberg, P. A. 44. 569).

$\text{Cu}_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht auf Zusatz einer konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zur Lsg. eines  $\text{CuO}$ -Salzes oder von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{NH}_3$ , besonders beim Erwärmen; aus der  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lsg. unter Absorption von O (Schütte, C. r. 42. 1267); durch Mischen gleicher Vol. von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg., von denen das eine mit  $\text{NH}_3$ , das andere mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im Ueberschuss versetzt ist (Peltzer, A. 126. 352; 128. 187); durch Stehen einer Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  während mehrerer Tage und



Zufügen eines grossen Ueberschusses von  $\text{NH}_3$  zu der vom ausgeschiedenen  $\text{CuS}$  abfiltr. Lsg. (Siewert, Z. f. ges. Naturw. 26, 491); durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  und Stehenlassen der Lsg. an der Luft (Peltzer l. c.). Violette, luftbeständige Nadeln (Schütte); dunkelblaue, diamantglänzende, wahrscheinlich monokline Kryst. (Peltzer); dunkelblau, mit einem Stich ins Violette, glasglänzend, rhombisch (Siewert).

Entwickelt bei  $100^\circ$   $\text{NH}_3$ , wird braun (Schütte); verliert selbst bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  nur Spuren von  $\text{NH}_3$  und zersetzt sich sehr wenig, riecht beim Reiben nach  $\text{NH}_3$  (Peltzer); in höherer T. zersetzt in  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , S,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Schütte), auch etwas  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Peltzer); von kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter grünlicher Färbung; lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , bei längerer Einwirkung unter Abscheidung von  $\text{CuS}$  (Schütte); beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht  $\text{NH}_3$ , es fallen weisse Flocken, dann  $\text{CuS}$  nieder; die farblose Lsg. scheidet auf Zusatz von  $\text{HCl}$  S und  $\text{CuS}$  ab,  $\text{SO}_2$  entweicht (Peltzer); Säuren zersetzen es schon bei gewöhnlicher T. unter Bildung von S und  $\text{SO}_2$  (Schütte); die Flüss. färbt sich dabei grün, dann braun von  $\text{CuS}$  (Peltzer), wird schliesslich schwarz (Siewert); Essigsäure löst es ohne Entwicklung von  $\text{SO}_2$  zur gelblichgrünen, dann schön grün werdenden Flüss., die am Sonnenlichte sich sofort zersetzt (Peltzer);  $\text{NH}_3$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  löst es (Peltzer), beim Kochen (Siewert);  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällt die mit  $\text{NH}_3$  übersättigte Lsg. in Essigsäure rothbraun, der Niederschlag ist im Ueberschuss mit braungelber Farbe lösl. (Peltzer);  $\text{KOH}$  scheidet in Siedehitze  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  ab,  $\text{NH}_3$  entweicht (Peltzer); Zersetzung erfolgt nach:  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{K}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{NH}_3$  (Siewert); Zn und Fe fallen aus der Lsg. in konz. Essigsäure unter Entwicklung von H metallisches Cu; die Zersetzung geht jedoch weiter; konz. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  zersetzt es in komplizirter Weise (Peltzer).

$\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu festem oder in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstem  $\text{CuSO}_4$  bis zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlages; beim Durchleiten eines kräftigen Stromes  $\text{NH}_3$  durch gut gekühlte  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. bis zur fast völligen Entfärbung der Flüss. scheidet sich das in konz.  $\text{NH}_3$  unlösl. Salz als Niederschlag aus (Andrée, C. r. 100, 1138). Dunkellasurblaue, durchsichtige, rhombische Prismen; über die zahlreichen Krystallformen vergl. Marignac (A. Min. [5] 9, 26). Wird an der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  hellblau und undurchsichtig, verwandelt sich zuletzt in grünes, pulveriges  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Kühn, Schw. 60, 343); geht durch Erhitzen auf  $149^\circ$  in  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$ , auf  $205^\circ$  in  $\text{CuO} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$ , auf  $260^\circ$  in  $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  über; bei raschem Erhitzen entweicht auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Kane, A. ch. 72, 265),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (Berzelius), der Rückstand ist dann  $\text{Cu}_2\text{O}$ -haltiges  $\text{CuSO}_4$  (Kane l. c.). Lösl. in 1,5 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ . Ueber Dispersion der Lsg. siehe Wüllner (P. A. [2] 17, 580). Die Lsg. setzt an der Luft  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  ab, das bei längerem Erwärmen wieder lösl. ist; die Lsg. enthält dann  $\text{CuSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Kühn l. c.); scheidet beim Erhitzen mit dem zehnfachen Gewichte  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre schwarzes  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab, zerfällt beim Abdampfen einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{NH}_3$  ebenso, aber nur in geringem Masse

(Andrée l. c.). Ueber Zerfall mit  $\text{H}_2\text{O}$ , auch Alk. vergl. Wright (Mon. scient. [3] 14. 1134). Zn fällt schnell, Cd und Pb langsam Cu; Sb, Bi, Sn und Fe sind ohne Wirkung (Fischer, P. A. 8. 492); beim Erwärmen mit Cu scheidet sich grünes  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ab (Andrée); As zersetzt es unter Bildung von  $\text{CuHAsO}_3$  (Fischer l. c.); gibt mit Lsg. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gemischt ein Spectrum, das nicht die Summe der beiden Einzelspectren ist, somit muss eine Umsetzung der beiden Salze in Lsg. angenommen werden (Krüss, B. 1882. 1243).

**$\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3$ .** Durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  zur Lsg. von  $\text{CuS}_2\text{O}_6$  bis zum Wiederauflösen des Niederschlages (Heeren); durch Umsetzung von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$  mit  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  (Schweizer, J. pr. 67. 430). Lasurblaue, luftbeständige, rectanguläre Tafeln (Heeren); violettblaue, dünne Prismen (Schweizer). Wird bei  $160^\circ$  dunkelgrün, ohne seine Form und den Glanz zu verlieren, jedoch unter Verlust von etwas  $\text{NH}_3$  und theilweiser Oxydation der Säure zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schweizer l. c.). In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Heeren), ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  von  $40^\circ$ ; viel  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es bei  $60^\circ$ , noch rascher bei  $100^\circ$  unter Abscheidung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$ ;  $\text{HCl}$  zersetzt es unter Fällung von  $2\text{CuCl}_2 \cdot 7\text{CuO}$ .

**Verbindungen mit 1 Cu auf 5  $\text{NH}_3$ .**  **$\text{CuBr}_2 \cdot 5\text{NH}_3$**  entsteht beim Ueberleiten von gasförmigem  $\text{NH}_3$  über trockenes  $\text{CuBr}_2$  unter Wärmeentwicklung und Bildung eines voluminösen, blauen Pulvers; gibt beim Erhitzen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{CuO}$ , ist in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  mit tiefblauer Farbe lösl., wird durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  unter Ausscheidung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , durch  $\text{H}_2\text{O}$  in Siedehitze unter Ausscheidung von  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Rammelsberg, P. A. 55. 246).

**$\text{CuO} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$**  entsteht durch Einwirkung von trockenem  $\text{NH}_3$  auf trockenes  $\text{CuSO}_4$  unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zum lasurblauen Pulver; in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkellasurblauer Farbe völlig lösl. (Rose, P. A. 20. 150); schmilzt bei schwacher Glühhitze unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und Hinterlassung von  $\text{CuSO}_4$  und Cu (Rose); verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein  $\text{NH}_3$ , an der Luft dagegen 1 At. nach dem andern unter Ersatz desselben durch  $\text{H}_2\text{O}$  (Mendelejeff, B. 3. 422).

**Verbindungen mit 1 Cu auf 6  $\text{NH}_3$ .**  **$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$**  bildet sich bei der Absorption von  $\text{NH}_3$ -Gas durch  $\text{CuCl}_2$  (Faraday; Rose, P. A. 20. 155); dieselbe erfolgt anfangs rasch, dann langsamer. Blaues Pulver, verliert beim Erhitzen unter Schmelzung das  $\text{NH}_3$  (Faraday), wird dabei grün, entwickelt  $\text{NH}_3$ , schmilzt unter Entweichen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Hinterlassung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Rose), verliert bei  $149^\circ$  4  $\text{NH}_3$  (Kane l. c.), wird in der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  grün (Rose), ist in  $\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe ganz lösl. (Faraday; Rose). Aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  fällt Cd alles Cu, Fe fällt theilweise, Pb wenig, Sb, Bi, Sn fallen kein Cu (Fischer, P. A. 8. 492).

### Cuprinitrit.

**$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (?)** hinterbleibt nach mehrtägigem Erhitzen von  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf  $100^\circ$  als grüner Körper (Péligot, C. r. 3. 209). Beim Fälln von  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  mit  $\text{CuSO}_4$  entsteht eine an



der Luft, besonders beim Erwärmen sich rasch zu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oxydirende grüne Lsg. (Berzelius); dieselbe entwickelt schon bei gewöhnlicher T. NO (Hampe, A. 125. 345); das neutrale Salz scheint nur in Lsg. zu existiren; beim Abdampfen zersetzt sich diese unter Abscheidung von basischem Salze (Fischer, P. A. 74. 115); der beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum hinterbleibende Rückstand entspricht seinem Cu-Gehalte nach  $2\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  ebenso gut wie dem basischen Nitrats (Jørgensen).

**Doppelsalze.**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$  kryst. beim längeren Stehen eines Gemisches von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit überschüssiger  $\text{KNO}_3$ -Lsg. rhombisch. Das zuerst sich ausscheidende, pulverförmige Salz hat keine konstante Zusammensetzung (Fock, Z. Kryst. 17. 177).

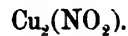
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$  fällt beim Vermischen der Lsgn. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit Lsg. von  $\text{KNO}_3$  und Zusatz von Essigsäure als Niederschlag, der aus grünschwarzen, kubischen Kryst. von braunem Striche besteht; SG. 3,345 bei  $15^\circ$ ; die aus der gelbgrünen Lsg. sich abscheidenden hexagonalen Tafeln verwandeln sich auf Zusatz von  $\text{KNO}_3$  in die kubischen Kryst. (van Lessen, R. 10. 13).

**Basisches Cuprinitrit**  $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Auf Zusatz von Alk. zur gemischten Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{KNO}_3$  scheiden sich  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ab, das basische Nitrit bleibt gelöst; beim Verdunsten des Alk. bei gewöhnlicher T. entstehen luftbeständige, federartig gruppirte Krystallnadeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unlösl., in  $\text{NH}_3$  und verd. Säuren lösl.; durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (van der Meulen, B. 1879. 753).

**Cupriammoniumnitrit**  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei der Einwirkung von verd.  $\text{NH}_3$  auf Cu bei Luftzutritt, Eindampfen der Lsg. bei  $100^\circ$  und Ausziehen des Rückstandes mit ges. alkoholischem  $\text{NH}_3$ . Violblaue Nadeln, die bei  $100^\circ$  grün werden, durch längeres Erhitzen in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  übergehen, in höherer T., auch in Papier eingewickelt durch Schlag verpuffen, in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  unter starker Wärmeabsorption lösl. sind, durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  in sich ausscheidendes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  zerlegt werden (Péligot l. c.).

$3\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. des vorigen in wenig  $\text{H}_2\text{O}$ ; grün, krystallin., verhält sich gegen  $\text{H}_2\text{O}$  wie das vorige (Péligot l. c.).

### Nitrokupfer.



Beim Ueberleiten von  $\text{NO}_2$ -Dämpfen über mit H oder CO reduziertes Cu bei 25 bis  $30^\circ$  färbt sich das Metall unter Wärmeentwicklung kastanienbraun; das  $\text{NO}_2$  muss frei von  $\text{HNO}_3$  sein, was durch Ueberleiten des Gases über PbO und Entfernen des gebildeten  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  erreicht wird. Die Nitrokupfer genannte Verbindung wird durch höhere T., namentlich über  $90^\circ$  unter Entwicklung von NO, zersetzt; im geschlossenen Rohre erfolgt die Zersetzung ebenso, beim Abkühlen tritt Rückbildung der Verbindung ein; H ist in der Kälte ohne Wirkung. mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird unter heftiger Reaktion NO entwickelt, die Flüss. enthält  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  neben etwas Nitrit, der Rückstand ist fast reines Cu:

(Andrée l. c.). Ueber Zerfall mit  $H_2O$ , auch Alk. vergl. Wright (Mon. scient. [3] 14. 1134). Zn fällt schnell, Cd und Pb langsam Cu; Sb, Bi, Sn und Fe sind ohne Wirkung (Fischer, P. A. 8. 492); beim Erwärmen mit Cu scheidet sich grünes  $7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 7H_2O$  ab (Andrée); As zersetzt es unter Bildung von  $CuHASO_3$  (Fischer l. c.); gibt mit Lsg. von  $K_2CrO_4$  gemischt ein Spectrum, das nicht die Summe der beiden Einzelspectren ist, somit muss eine Umsetzung der beiden Salze in Lsg. angenommen werden (Krüss, B. 1882. 1243).

**$CuO \cdot 4NH_3 \cdot S_2O_5$ .** Durch Zusatz von  $NH_3$  zur Lsg. von  $CuS_2O_6$  bis zum Wiederauflösen des Niederschlages (Heeren); durch Umsetzung von  $CuO \cdot 4NH_3 \cdot SO_3$  mit  $BaS_2O_6$  (Schweizer, J. pr. 67. 430). Lasurblaue, luftbeständige, rectanguläre Tafeln (Heeren); violettblaue, dünne Prismen (Schweizer). Wird bei  $160^\circ$  dunkelgrün, ohne seine Form und den Glanz zu verlieren, jedoch unter Verlust von etwas  $NH_3$  und theilweiser Oxydation der Säure zu  $H_2SO_4$  (Schweizer l. c.). In kaltem  $H_2O$  unlösl. (Heeren), ziemlich lösl. in  $H_2O$  von  $40^\circ$ ; viel  $H_2O$  zersetzt es bei  $60^\circ$ , noch rascher bei  $100^\circ$  unter Abscheidung von  $Cu(OH)_2$  und  $(NH_4)_2 \cdot S_2O_6$ ;  $HCl$  zersetzt es unter Fällung von  $2CuCl_2 \cdot 7CuO$ .

**Verbindungen mit 1Cu auf  $5NH_3$ .**  **$CuBr_2 \cdot 5NH_3$**  entsteht beim Ueberleiten von gasförmigem  $NH_3$  über trockenes  $CuBr_2$  unter Wärmeentwicklung und Bildung eines voluminösen, blauen Pulvers; gibt beim Erhitzen  $NH_3$ ,  $NH_4Br$ ,  $CuBr_2$  und  $CuO$ , ist in wenig  $H_2O$  mit tiefblauer Farbe lösl., wird durch viel  $H_2O$  unter Ausscheidung von  $Cu(OH)_2$ , durch  $H_2O$  in Siedehitze unter Ausscheidung von  $3CuO \cdot H_2O$  zersetzt (Rammelsberg, P. A. 55. 246).

**$CuO \cdot 5NH_3 \cdot SO_3$**  entsteht durch Einwirkung von trockenem  $NH_3$  auf trockenes  $CuSO_4$  unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zum lasurblauen Pulver; in  $H_2O$  mit dunkellaserblauer Farbe völlig lösl. (Rose, P. A. 20. 150); schmilzt bei schwacher Glühhitze unter Abgabe von  $H_2O$  und  $(NH_4)_2SO_3$  und Hinterlassung von  $CuSO_4$  und Cu (Rose); verliert über  $H_2SO_4$  kein  $NH_3$ , an der Luft dagegen 1 At. nach dem andern unter Ersatz desselben durch  $H_2O$  (Mendelejeff, B. 3. 422).

**Verbindungen mit 1Cu auf  $6NH_3$ .**  **$CuCl_2 \cdot 6NH_3$**  bildet sich bei der Absorption von  $NH_3$ -Gas durch  $CuCl_2$  (Faraday; Rose, P. A. 20. 155); dieselbe erfolgt anfangs rasch, dann langsamer. Blaues Pulver, verliert beim Erhitzen unter Schmelzung das  $NH_3$  (Faraday), wird dabei grün, entwickelt  $NH_3$ , schmilzt unter Entweichen von  $NH_4Cl$  und Hinterlassung von  $Cu_2Cl_2$  (Rose), verliert bei  $149^\circ$   $4NH_3$  (Kane l. c.), wird an der Luft unter Verlust von  $NH_3$  grün (Rose), ist in  $H_2O$  mit blauer Farbe ganz lösl. (Faraday; Rose). Aus der Lsg. in  $NH_3$  fällt Cd alles Cu, Fe fällt theilweise, Pb wenig, Sb, Bi, Sn fallen kein Cu (Fischer, P. A. 8. 492).

### Cuprinitrit.

$Cu(NO_2)_2$  (?) hinterbleibt nach mehrtägigem Erhitzen von  $CuO \cdot 2NH_3 \cdot N_2O_3 \cdot 2H_2O$  auf  $100^\circ$  als grüner Körper (Péligot, C. r. 53. 209). Beim Fälln von  $Pb(NO_2)_2$  mit  $CuSO_4$  entsteht eine



der Konzentration der Lsg.; mit zunehmender Verdünnung wird das Spectrum denen von  $\text{CuCl}_2$ - und  $\text{CuSO}_4$ -Lsgn. immer ähnlicher (Ewan, Phil. Mag. [5] 33. 317).

Verpufft auf glühenden Kohlen schwach, mit P gemengt unter dem Hammer stärker (Brugnatelli); das Pulver wird durch Stanniol, in welches es gewickelt wird, unter Erhitzung bis zum Funkensprühen zersetzt (Higgins, Cr. J. 1. 171); mit der Lsg. getränktes Papier entzündet sich nach dem Trocknen weit unter Glühhitze, verpufft mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  bei bestimmter Konzentration heftig. Bei der Einwirkung auf P entsteht Unterphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  (Corne, Ch. C. 1882. 611). Ist für die Vegetation, wenn 0,01 im Liter gelöst, sehr schädlich, für Hafer und Gerste mehr als für Gras; mit Beizlaugen einer Messinggiesserei berieselte Wiesen lieferten Cu-haltiges Gras; das damit gefütterte Vieh krepirte (Haselhoff, Landw. Vers.-Stat. 38. 345).

**Basisches Cuprinitrat**  $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Erhitzen des neutralen Salzes und Ausziehen des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Proust), durch Zusatz von wenig  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , auch  $\text{NH}_3$  zu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (Kühn; Habermann, M. 5. 432), von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CuCO}_3$ , auch durch Kochen mit Cu, durch Erhitzen des  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  wie  $+ 6\text{H}_2\text{O}$  mit etwas Marmor auf 180 bis 330°, wobei das Hydrat mit  $6\text{H}_2\text{O}$  grössere Kryst. gibt als das andere Salz (Rousseau, C. r. 111. 38). Entsteht ferner durch Kochen von CuO mit Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Tüttschew, Z. 1870. 109), durch Kochen der Lsgn. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{KNO}_2$  mit einander oder der durch Einleiten von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  erhaltenen grünen Flüss. (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. 11. 328), durch Zusatz der Acetate von K, Na, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Mn, Co, Ni zur siedenden verd. Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , auch der siedenden Lsgn. der Nitrats von K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Co, Ni zur Lsg. von Kupferacetat (Casselman, Fr. 4. 38), auch der entsprechenden Salze der Ameisen-, Propion- und Valeriansäure (Casselman), durch Erhitzen von äquivalenten Mengen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Harnstoff im geschlossenen Rohre (Bourgeois, C. r. 110. 541).

Grünes Pulver; mit  $\text{KNO}_2$  dargestellt leichte, grünblaue Blättchen; nach Tüttschew (l. c.) grünliches Pulver mit etwas abweichender Formel; nach Habermann (l. c.) hellblauer Niederschlag ohne erkennbare krystallin. Struktur; nach Bourgeois (l. c.) rhombische Blättchen, die mit dem Gerhardtit vollständig übereinstimmen. Analysen mit zum Theil etwas abweichenden Resultaten siehe bei Berzelius (Berz. J. 27. 129), Gerhardt (A. ch. [3] 18. 178), Kühn (A. P. [2] 50. 283), Reindel (J. pr. 100. 1), Gladstone (Ch. Soc. Mem. 3. 480), Field (Phil. Mag. [4] 24. 123). Beim S. des Pb fast unverändert; in höherer Th. weichen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und O (Graham, A. 29. 13); gibt im geschlossenen Rohre mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei 160° schwarzes  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , freie Säure und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Rousseau und Tite, C. r. 113. 191). In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in Säuren lösl.

**Cupriammoniumnitrat**  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  entsteht durch Uebersättigen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{NH}_3$  (Newman); beim Einleiten von  $\text{NH}_3$ -Gas in die heiss ges. wässrige Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bis zur Lsg. des Niederschlages (Kane l. c.); durch Einwirkung des beim Ver-

dunsten von Ammoniakflüssigkeit entweichenden  $\text{NH}_3$  auf konz. Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Berzelius). Blaue Kryst. (Newman); durch einander gewachsene Nadeln (Kane); rhombisch, mit prismatischem Habitus. Messungen der Kryst. siehe bei Marignac (A. Min. [5] 12. 23). Lässt sich aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst.; gibt beim Erhitzen Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$ , kein  $\text{NH}_3$ ; schmilzt bei stärkerem Erhitzen und zersetzt sich heftig unter Zischen (Kane); unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Wenig Säure fällt daraus basisches Nitrat.

## Kupfer und Phosphor.

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente werden Gemische mit beliebigem P-Gehalte gewonnen (Abel, Soc. [2] 3. 249), aber keine einheitlichen Körper erhalten. Sie entstehen durch Erhitzen von feinvertheiltem Cu und P in einer Retorte (Abel l. c.), durch Glühen von Cu mit  $\text{HPO}_3$  und Kohle (Pelletier, A. ch. 1. 103; Sage, Cr. A. 1792. 1. 33; Sidot, C. r. 84. 1454), durch Glühen von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  mit Kohle oder im Kohlentiegel (vergl. bei  $\text{Cu}_3\text{P}_2$ ), durch Erhitzen von Cu, Beinasche ( $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ), Quarzpulver, Borax und Kohle im Gebläsefeuer (Berthier); bei geringem P-Gehalte blass kupferrothe, bei höherem stahlgraue Massen; auf der Oberfläche des geschmolzenen Körpers mitunter auch vierseitige Säulen (Sage), von blätterigem Gefüge (Berthier). SG. 7,122 (Sage); Härte fast wie Stahl, spröde, schwer zu pulvern; viel leichter schmelzbar als Cu, da schon 0,5% P die Schmelzbarkeit sehr beträchtlich erhöhen (Abel). Bei über 2% P steigt nur die Härte, nicht die Zähigkeit. Fe entzieht den Phosphiden den P fast ganz (Abel). Als wahre Verbindungen werden die folgenden angegeben:

$\text{Cu}_6\text{P}_2$  wird erhalten durch Erhitzen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Cu}_2\text{S}$  in  $\text{PH}_3$  nach:  $3\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{PH}_3 = \text{Cu}_6\text{P}_2 + 6\text{HCl}$  (Rose, P. A. 6. 209; 24. 328), durch heftigstes Glühen von  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  im Glasrohre (Rose), durch heftiges Glühen von  $\text{Cu}_4\text{P}_2$  im Kohlentiegel (Schrötter, A. W. 1849. 2. Abth. 304), unter Borax im Windofen (Hvosleff, A. 100. 100), beim Leiten von P-Dampf über schwach glühendes Cu (Abel l. c.). Schwarzes Pulver, nach starkem Glühen hellgraue, metallglänzende, gesinterte Masse, lös. in  $\text{HNO}_3$  und Königswasser, unlös. in  $\text{HCl}$  (Rose), nach Schrötter fast silberweiss, stark glänzend, sehr spröde, SG. 6,75, lös. in  $\text{HNO}_3$ ; nach Hvosleff stark glänzend, besonders nach dem Poliren, SG. 6,59; theilweise krystallin. (Abel).

$\text{Cu}_5\text{P}_2$  entsteht nach Abel's Methode (siehe voriges); kryst. in hexagonalen Prismen von 3 bis 4 mm Länge, gibt in einem inaktiven Gase erh. P ab und geht in  $\text{Cu}_6\text{P}_2$  über; bei 1300 bis 1400° ist der P-Verlust noch grösser (Granger, C. r. 113. 1041; Bl. [3] 7. 755).

$\text{Cu}_4\text{P}_2$  bildet sich bei wiederholter Einwirkung von P auf Cu (Schrötter l. c.); bei schwachem Glühen von dünnem Cu-Blech im P-Dampf unter lebhafter Feuererscheinung (Hvosleff l. c.). Auf diese Art entsteht nur  $\text{Cu}_6\text{P}_2$  (Abel); durch Einleiten der beim Kochen von P mit  $\text{H}_2\text{O}$  entweichenden Dämpfe in die wässrigen Lsgn. von  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder die Lsgn. dieser Salze in Alk. oder Ae., besonders in der Wärme (Casoria, Berz. 24. 144). Matt, grau.



gesintert (Hvosleff), schwarzes Pulver, das bei Luftabschluss zu rothgelben, metallischen Kugeln schmilzt wie  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Casoria).

$\text{Cu}_3\text{P}_2$  bildet sich durch Kochen von gewöhnlichem P mit öfters erneuerter konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$ , Zertheilen des Niederschlages von  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  und basischem Phosphat, Auswaschen des schmutzig grauschwarzen Pulvers mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Kochen mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  zurückbleibt; die Lsg. enthält  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{CuO}$  verhält sich ähnlich wie  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{CuCl}_2$  wird zu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Böttger, Jahrb. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1855/56. 31); bei der Einwirkung von P auf  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. in der Wärme entstehen  $\text{Cu}_3\text{P}_2$ , Cu (vergl. auch unten bei Kulisch),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , die Bildung von H erfolgt erst nach nahezu vollständiger Fällung des Cu; der Ueberschuss des P wird durch Behandlung mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , zuletzt mit  $\text{CS}_2$  entfernt (Sidot, C. r. 84. 1454). Die Darstellung in grösserem Massstabe für metallurgische Zwecke erfolgt durch Kochen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit P bis zur vollständigen Fällung des Cu als amorpher Niederschlag, Waschen und Trocknen, sodann Schmelzen desselben, wobei unter 10% Verlust ein grauweisser, metallischer Regulus entsteht, der unter dem Hammer gepulvert wird (The metallurgical Review 2. 456; siehe auch bei Eigenschaften Sidot l. c.). Durch Reduktion von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  mit feingepulverter Holzkohle im bedeckten Tiegel (Priwoznik, B. u. H. Jahrb. 1886. 1; vergl. dagegen oben bei Abel l. c.). Beim Ueberleiten von  $\text{PH}_3$  über erh.  $\text{CuCl}_2$  (Rose, P. A. 24. 328); beim Einleiten von  $\text{PH}_3$  in  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. beginnt die Fällung von  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  erst nach drei Viertelstunden, nimmt dann rasch zu, die Lsg. enthält  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; der Niederschlag ist bei Luftabschluss mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, bei Luftzutritt scheidet sich unter Oxydation des P metallisches Cu ab (Rose, P. A. 14. 188; l. c.; Buff l. c. 22. 353).

Das mit P dargestellte  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  ist ein grauschwarzes Pulver, bei längerem Kochen mit HCl nur theilweise unter Entwicklung von  $\text{PH}_3$  als  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  lösl., gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und J unter Erhitzen  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und HJ, entzündet sich mit  $\text{KClO}_3$  gemischt und in Papier gewickelt ruhig durch Schlag; entwickelt mit gepulvertem KCN gemischt bei schwachem Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$  selbstentzündlichen  $\text{PH}_3$ , mit 80% Alk. nichtentzündlichen  $\text{PH}_3$  (Böttger l. c.); schwarzes Pulver, an der Luft und unter  $\text{H}_2\text{O}$  unveränderlich, vom SG. 6,350; schmilzt in Rothglut unter Verlust von 10% zum grauweissen, metallischen, leicht zu pulvernden Klumpen, verwandelt sich in höherer T. unter Verlust von P in eine stahlharte, weisse Masse von ausserordentlichem Klange, verbrennt fein gepulvert in Cl sehr lebhaft, entwickelt mit KCN und  $\text{H}_2\text{O}$  entzündlichen  $\text{PH}_3$ , wird von HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte nicht verändert, verpufft mit  $\text{KNO}_3$  lebhaft (Sidot l. c.); nach Priwoznik (l. c.) sehr spröde, glänzende, stahlgraue, pulverisirbare Granalien, härter als Cu und Schmiedeeisen, weicher als Stahl; an der Luft längere Zeit haltbar. Nach Rose aus  $\text{CuCl}_2$  (l. c.) dargestellt ein schwarzes Pulver, das sich durch starkes Glühen bei Luftabschluss zu einer grauschwarzen, metallischen Masse vereinigt, bei keiner T. kupferroth wird, im H-Strome heftig geglüht die Hälfte des P verliert (Rose, P. A. 4. 110); aus  $\text{CuSO}_4$  bereitet, schwarze Flocken, nach gelindem Erhitzen im Vakuum kupferroth wie durch Zn gefälltes Cu (Rose), schwer schmelzbar, doch leichter als Cu selbst (Landgrebe). Das aus  $\text{CuSO}_4$  dargestellte  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  ist nicht

rein, enthält stets Cu beigemischt (Kulisch, Inaug.-Diss. Berlin 1885: A. 231. 327). Beide Arten sind lösl. in  $\text{HNO}_3$  unter Bildung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ , in  $\text{HCl}$  bei Luftzutritt nur lösl. wie metallisches Cu (Rose); das aus  $\text{CuSO}_4$  bereitete und nicht erh. ist in konz.  $\text{HCl}$  völlig lösl. unter Bildung von nichtentzündlichem  $\text{PH}_3$  (Buff).

$\text{Cu}_5\text{P}_4$  soll beim Erhitzen einer Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit P im geschlossenen Rohre entstehen (Senderens, C. r. 104. 175). Ob nicht ein Gemenge von  $\text{Cu}_5\text{P}_2$  und  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  (?).

$\text{Cu}_5\text{P}_2$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{CuHPO}_4$  im H-Strome auf T., die Glas noch aushält, unter anfänglicher Bildung von gelbem  $\text{Cu}_2\text{O}$ , weiterhin von  $\text{H}_2\text{O}$  als nach dem Erkalten krystallin. Masse (Rose, P. A. 24. 331); durch Erhitzen von Cu und P im geschlossenen Rohre, somit unter höherem Drucke, als silberglänzende, spröde, zerreibliche Masse vom SG. 5,14; verliert beim Erhitzen im Röhrchen einen Theil seines P und scheint mit dem Rose'schen Phosphid identisch zu sein (Emmerling, B. 1879. 152). Beim Erhitzen von  $\text{CuHPO}_3$  in  $\text{NH}_3$ -Lsg. mit rothem P im geschlossenen Rohre auf  $130^\circ$  als graues, krystallin. Pulver; wird die T. von  $130^\circ$  nicht überschritten, so ist es frei von metallischem Cu, graphitähnlich; in verd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  lösl.; explodirt mit  $\text{KClO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$  gemischt durch Schlag; die Lsg. in  $\text{HCl}$  gibt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eine Fällung von  $\text{CuO}_2$ , mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  metallisches Ag (Granger, C. r. 117. 231). Nach Abel (l. c.) entstehen nach der Rose'schen Methode Produkte, die höchstens  $\text{Cu}_6\text{P}_2$  sind, mitunter noch weniger P enthalten.

$10\text{Cu}_6\text{P}_2 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_2$  bildet sich beim Schmelzen von Messing mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Kohlenpulver unter einer Decke von  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Spröder, blätterig-krystallin., bläulichweisser Regulus (Hvosleff, A. 100. 99).

**Cuprihypophosphit**  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  entsteht durch Lösen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in kalter  $\text{H}_2\text{PO}_2$ ; die Lsg. ist lange Zeit bei gewöhnlicher T. haltbar, kann in verd. Zustande auch erh. werden, zersetzt sich beim Verdunsten selbst im Vakuum in der Kälte, scheidet bei hinreichender Konzentration Cu ab (Rose, P. A. 12. 291). Aus Lsgn. von  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  und  $\text{CuSO}_4$  erfolgt bei ca.  $60^\circ$  Abscheidung von sogen. Kupferwasserstoff; einmal wurden kleine Kryst. von obiger Formel erhalten, die bei  $65^\circ$  unter Herumschleudern der ganzen Masse sich zersetzten (Wurtz, A. ch. [3] 16. 199).

**Cupriphosphit**  $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fällt aus  $\text{CuCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  als schön blauer (Rose, P. A. 12. 292), als weissblauer, flockiger Niederschlag (Wurtz, A. ch. [3] 16. 213), der ohne Zersetzung zu waschen und in mässiger T. zu trocknen ist; aus wässriger Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und Kupferacetat körnig-krystallin. (Wurtz l. c.), schön blauer Niederschlag (Rammelsberg, P. A. 132. 491), gibt beim Erhitzen in der Retorte  $\text{H}_2\text{O}$ , H und einen braunen Rückstand von Cu und  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (Rose), verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $120^\circ$  unter theilweiser Zersetzung 16,8% (Rammelsberg), bei  $130^\circ$  15% (Wurtz), kann mit  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Zersetzung gekocht werden (Rammelsberg), scheidet mit wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_3$  Cu ab (Rose).



## Cupriphosphate.

**Saures Cupriorthophosphat**  $\text{CuHPO}_4$  (?) entsteht aus  $\text{CuO}$ -Salzen und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Rose); nach Rammelsberg (P. A. 68. 383) ist der durch Eintröpfeln von  $3\text{CuSO}_4$  in heisse Lsg. von  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entstehende Niederschlag  $4\text{CuHPO}_4 \cdot \text{CuH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ ; in dem vollständig ausgewaschen und bei 100 bis 110° getrockneten Niederschlag hat Weineck (A. 156. 57)  $9\text{CuO}$ ,  $2\text{Na}_2\text{O}$ ,  $4\text{P}_2\text{O}_5$  gefunden, der Körper kann somit kein einheitlicher sein. Der Thrombolit ist  $2\text{CuHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; amorph, lauch- bis smaragdgrün, SG. 3,4 (Breithaupt und Plattner, J. pr. 15. 321). Ob die beim Eindampfen einer Lsg. von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zurückbleibende amorphe, gummiartige Masse ein saures Salz ist, bleibt ungewiss.

**Neutrales Cupriorthophosphat**  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällen von  $\text{CuO}$ -Salzlg. mit den Phosphaten von K, Na,  $\text{NH}_4$  erhalten, wobei die Flüss. saure Reaktion annimmt (Mitscherlich); entsteht nur bei grossem Ueberschuss von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Steinschneider, Inaug.-Diss. Halle 1890). Bei Zusatz von mehr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zum Filtr. von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  entsteht ein Niederschlag von  $8\text{CuO}$  auf  $3\text{P}_2\text{O}_5$  (Rammelsberg l. c.; Metzner, A. 149. 67). Durch Lösen von  $\text{CuCO}_3$  in wässriger Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Erwärmen auf 70° (Debray, A. ch. [3] 61. 439). Durch Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{CaHPO}_4$  auf weniger als 100° (Debray l. c.). Blaugrünes (Mitscherlich), schön blaues, krystallin. Pulver (Debray), unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren, auch  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , wösl. in  $\text{NH}_4$ -Salzen; sofort lösl. (Steinschneider l. c.); wird beim Erhitzen unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  braun, gibt beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Debray), geht beim Kochen mit  $\text{AgNO}_3$  quantitativ in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  über (Steinschneider l. c.); KJ wird zersetzt; in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in der Kälte lösl. (Steinschneider).

**Basische Cupriorthophosphate.** Der Pseudomalachit oder Phosphorochalcit ist ein basisches Phosphat, dessen Formel zwischen  $6\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Kühn, A. 34. 218; Rhodius, P. A. 62. 369; Church, Ch. N. 10. 217; Bergmann, J. Min. 1858. 195),  $5\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Kühn l. c.; Arfvedson, Berz. J. 4. 143; Nordenskjöld, J. 1858. 724; Hermann, J. pr. 37. 175) und  $5\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Kühn l. c.; Hermann l. c.; Berthier, A. Min. 8. 334; Nordenskjöld l. c.; Bergemann, Schw. 54. 305; Heddle, Phil. Mag. [4] 10. 39) schwankt.

$4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Libethenit, ist rhombisch, auch derb, nierenförmig, olivengrün, gewöhnlich dunkelgrün, harzglänzend, SG. 3,6 bis 3,8. Analysen bei Kühn (A. 51. 154) und Anderen;  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt gleich  $2\text{H}_2\text{O}$  geben an Berthier (l. c.) und Rhodius (l. c.).

Entsteht beim Erhitzen von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre nach:  $4\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 = 3(4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + \text{P}_2\text{O}_5$ ; wird dabei in octaederischen Kryst. ausgeschieden (Debray, A. ch. [3] 61. 439). Bei der Einwirkung von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  auf  $\text{CaHPO}_4$  bei mehr als 100° (Debray l. c.); beim längeren Auswaschen von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Steinschneider l. c.). Eigenschaften wie die des natürlichen; verändert sich beim

Kochen mit  $\text{AgNO}_3$  nicht, wird durch  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  erst nach längerem Stehen gelöst, KJ wird nicht zersetzt,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löst es nur in der Wärme (Steinschneider).

$4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Tagilit, ist monoklin, faserig, auch erdig, span- bis smaragdgrün; SG. 4,1 (Breithaupt). Analysen bei Hermann (J. pr. 37. 184), Field (Ch. G. 1859. 223).

**Doppelsalze.**  $\text{CuKPO}_4$  entsteht beim Zusammenschmelzen von  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  mit überschüssigem  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  als blaugrünes, aus unregelmässigen Blättchen bestehendes Pulver, ziemlich der angegebenen Formel entsprechend (Grandeau, A. ch. [6] 8. 193); beim Zusammenschmelzen von  $\text{CuO}$  mit  $\text{K}_3\text{P}_2\text{O}_7$ , auch mit wenig  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; kryst. schwieriger; bei mehr  $\text{CuO}$  entstehen auch rothe Kryst. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Ouvrard, C. r. 111. 177).

$\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$  bildet sich beim Zusammenschmelzen von  $\text{CuO}$  oder  $\text{CuCO}_3$  mit  $\text{KPO}_3$ ; breite, bläulichgrüne Krystallblätter (Ouvrard l. c.).

$\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{PO}_4)_4$  wird durch Zusammenschmelzen von  $\text{CuO}$  mit  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$  (Wallroth, Bl. [2] 39. 316), von  $\text{CuO}$  und  $\text{NaPO}_3$  (Ouvrard l. c.) erhalten. Bläuliches, krystallin. Pulver, in Essigsäure unlösl., in stärkeren Säuren lösl., zum grünen Glase schmelzbar (Wallroth l. c.).

$\text{Cu}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2$  entsteht wie voriges bei Ueberschuss von  $\text{CuO}$  (Ouvrard l. c.).

Der aus 3 Mol.  $\text{CuSO}_4$  und 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entstehende Niederschlag (siehe bei  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ), der  $9\text{CuO}$ ,  $2\text{Na}_2\text{O}$  und  $4\text{P}_2\text{O}_5$  enthält (Weineck, A. 156. 57), könnte ein Gemenge von  $6\text{R}_3\text{PO}_4$  und  $\text{R}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ein.

$3\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$  wird durch Fällung von überschüssigem  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhalten (Steinschneider l. c.).

$5\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{NaCl}$  entsteht durch Fällung mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Steinschneider l. c.).

$3\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$  bildet sich bei der Fällung von überschüssigem  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; dabei entsteht nicht, wie Rammelsberg (P. A. 68. 383) angegeben,  $8\text{CuO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ ; auch bei längerem Auswaschen von  $2\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei noch längerer Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das von Debray, Sarrazin und Friedel durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  unter Druck erhalten wurde (Steinschneider l. c.).

$2\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$  entsteht durch Fällung von  $\text{CuSO}_4$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; geht durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in das vorige über (Steinschneider l. c.).

$\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird durch Fällung von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in geringem Ueberschuss durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhalten; bei grossem Ueberschuss von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  entsteht  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und etwas basisches Nitrat; bei Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bildet sich  $2\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (?), das durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt wird (Steinschneider l. c.).

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_7(\text{PO}_4)_3 + 3\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen des sauren Phosphates in  $\text{NH}_3$  und Zusatz von alkoholischem  $\text{NH}_3$ ; himmelblaue, monokline Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , die an der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  in ein bläulichweisses Pulver zerfallen (Metzner, A. 149. 66).



**Cupriammoniumorthophosphate.**  $3\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2$  wird durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  in  $\text{NH}_3$  nach längerer Zeit und Fällern mit Alk. erhalten; die Lsg. ist dunkelblau, löst Cellulose; die Fällung mit Alk. ist anfangs ein tiefblauer Syrup, der zur grünblauen, krystallin., in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl. Masse eintrocknet; lösl. in  $\text{NH}_3$  (Schiff, A. 123. 41).

$2\text{CuO} \cdot 20\text{NH}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht durch Lösen von  $8\text{CuO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  (vergl. unter  $3\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) in möglichst wenig  $\text{NH}_3$  und Ueberschichten mit einer Lsg. von  $\text{NH}_3$  in absolutem Alk.; der sich ausscheidende, dunkelblaue Syrup wird in  $\text{NH}_3$  gelöst, wieder mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  überschichtet und gibt nach Wochen deutliche himmelblaue (!), monokline Kryst.; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , riecht stark nach  $\text{NH}_3$ ; zerfällt bei gewöhnlicher T. an der Luft unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  zum bläulichweissen Pulver (Metzner, A. 149. 66). Der Farbe nach kaum eine Tetrammoniumverbindung.

**Neutrales Cupripyrophosphat**  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht durch Fällung eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit nicht überschüssigem  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als grünlichweisses Pulver; wird durch Kochen der Lsg. des amorphen Salzes in  $\text{SO}_2$  krystallin.; bei  $100^\circ$  getrocknet blau, nach dem Glühen hellblau; lösl. in  $\text{NH}_3$  und Mineralsäuren (Schwarzenberg, A. 65. 156), auch in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit tiefblauer Farbe (Stromeyer, Schwarzenberg, Gladstone, Soc. [2] 5. 435); wird beim Kochen mit  $\text{KOH}$  in  $\text{CuO}$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Schwarzenberg), mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (?) und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zersetzt (Stromeyer); gibt durch Glühen im H-Strome  $\text{Cu}_5\text{P}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Schwarzenberg). Traubenzucker reduziert aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$   $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Es existirt auch ein allotropes Salz (Gladstone l. c.).

**Doppelsalze.**  $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (?) entsteht durch Fällern und Wiederauflösen eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; äusserst lösl.; fast nicht kryst. zu erhalten.  $\text{Zn}$  fällt die Lsg. nicht,  $\text{Fe}$  erst nach einigen Tagen (Persoz, A. ch. [3] 20. 315).

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{CuNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Lösen von überschüssigem  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in heisser Lsg. von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und Abkühlen der filtr. Lsg. als weisse, krystallin., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., sehr leicht verwitternde Krusten (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 387).

$\text{CuNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$  fällt aus der Mutterlauge des vorigen beim Abdampfen auf dem Wasserbade als schwach blaue Masse, bei langsamem Abdampfen deutlich krystallin. (Fleitmann und Henneberg l. c.), himmelblau (Persoz l. c.); in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., schmilzt beim Glühen (Fleitmann und Henneberg).

$\text{CuNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  fällt aus der syropdicken Mutterlauge des vorigen beim freiwilligen Verdunsten, nachdem zuerst  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  kryst. ist; blaue (Fleitmann und Henneberg), himmelblaue (Persoz) Krystallwarzen; schmilzt in Glühhitze, verhält sich gegen  $\text{Zn}$  und  $\text{Fe}$  wie das K-Doppelsalz (Persoz).

**Cupriammoniumpyrophosphate.**  $2\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cu} \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in  $\text{NH}_3$ ; die dunkelblaue, Cellulose lösende Flüss. wird schon bei gewöhnlicher T. unter Verlust von  $\text{NH}_3$  grün und gibt beim Eindampfen grüne, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl.

Krystallwarzen; gibt beim Erhitzen unter Aufblähen eine bläulichweisse, schwammige, in  $\text{NH}_3$  und Säuren lösl. Masse, weiterhin  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Schiff, A. 123. 1).

$8\text{CuO} \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Ueberschichten der Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in  $\text{NH}_3$  mit Alk. allmählich als Krystallwarzen ab; wird beim Glühen braun, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Schwarzenberg, A. 65. 133).

**Cupridimetaphosphat**  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$  wird durch Abdampfen einer mit verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg. vermischten Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bis zur Trockne und Erhitzen auf  $316^\circ$  als bläulichweisses Pulver erhalten (Maddrell, A. 61. 60); das beste Verhältniss ist 4 CuO auf 5  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; im Kleinen ist vortheilhafter  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , im Grösseren geglühtes und gepulvertes CuO zu verwenden (Fleitmann, P. A. 78. 242); durch Neutralisiren von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg. mit  $\text{CuCO}_3$  bei gewöhnlicher T. (bei  $70^\circ$  entsteht  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Steinschneider l. c.); bläulichweiss, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Maddrell), nur in  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme lösl., in letzterer als Orthophosphat (Fleitmann).

$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Auf Zusatz von  $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$  zu  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. entsteht keine Fällung; erst auf Zusatz von Alk. oder beim Verdunsten scheidet sich ein hellblaues Pulver aus; aus konz. Lsgn. von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$  kleine, rundliche Kryst., unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; verliert bei  $100^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ ; gewöhnlich mit etwas  $\text{CuCl}_2$  verunreinigt (Fleitmann l. c.).

Mit  $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$  (Hexametaphosphat) bildet sich aus  $\text{CuCl}_2$ -Lsg., nicht aus  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. ein bläulichweisser, im Ueberschuss jedes der beiden Salze lösl. Niederschlag (H. Rose).

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , auch  $2\text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von Alk. zu dem Gemische der konz. Lsgn. von 1  $\text{CuCl}_2$  und 2  $(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_2$ ; sehr unlösl., lebhaft blaue, verworrene Krystallnadeln; bei  $100^\circ$  entweichen 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei Ueberschuss von  $(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_2$  bilden sich luftbeständige Kryst. mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , die bei  $100^\circ$  nicht abgegeben werden (Fleitmann l. c.).

**Kupfersalze substituierter Phosphorsäuren.** **Cupriamidopyrophosphat**  $\text{Cu}_3[\text{P}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen der aus Chlorphosphorstickstoff mit  $\text{NH}_3$  und Alk. erhaltenen, schwach angesäuerten Flüss. mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. als blauer, flockiger Niederschlag; schmilzt in der Hitze unter Aufblähen, wird schwarz, dann heller, entwickelt  $\text{NH}_3$ , gibt ein weisses Sublimat (Gladstone, Soc. 3. 135; Gladstone und Holmes l. c. [2] 2. 225).

**Cupritriamidopyrophosphat**  $\text{Cu}[\text{P}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_3]_2$  entsteht durch Mischen der Lsg. der Säure mit der Lsg. eines CuO-Salzes in überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder Digestion der Säure mit Lsg. von Kupferacetat als grünes, in  $\text{NH}_3$  unlösl. Pulver, aus dem verd. Säuren Cu ausziehen. Die Säure fällt eine mit  $\text{HNO}_3$  schwach angesäuerte Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  blassblau (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 4. 1).

Die Verbindungen mit Pyrophosphornitrilsäure (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 7. 15) und Tetraphosphopentazotsäure (Gladstone, Soc. [2] 6. 261) bedürfen einer genaueren Untersuchung.



**Cupridiamidosulfophosphat**  $\text{Cu}[\text{PS}(\text{NH}_2)_2\text{O}]_2$  fällt aus der neutralisirten Lsg. der Säure durch  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. als gelblichweisser, flockiger Niederschlag, unlösl. in  $\text{NH}_3$  und verd.  $\text{HCl}$ , lösl. in  $\text{KCN}$ ; wird beim Trocknen braun; entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 3. 1).

## Kupfer und Arsen.

Die beiden Elemente verbinden sich in sehr verschiedenen Verhältnissen; inwieweit wahre Verbindungen oder Legirungen vorliegen, ist unbestimmt. Ueber Festigkeit, Leitungswiderstand, Leitfähigkeit von Cu-As-Legirungen gibt Hampe (Ch. Z. 16. 726) die folgenden Zahlen:

	Festigkeit pro 1 qmm kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt bei 1 m Länge Ohm	Relative Leitfähigkeit	Durchmesser des feinsten Drahtes mm	SG.
Reines Cu . . .	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306	8,9565
Cu mit 0,2161 As	41,6	0,02567 " 16,2°	61,05	0,0306	8,9440
Cu mit 0,3510 As	51,1	0,031239 " 16,2°	50,15	0,0306	8,9470
Cu mit 0,8080 As	48,89	0,052294 " 16,2°	29,96	0,0350	8,9320

Bekannt sind folgende Arsenide:

**$\text{Cu}_{10}\text{As}_2$** , natürlich als Whitneyit, derb bis feinkörnig-krystallin.; SG. 8,25 bis 8,64, blassröthlich, auch graulichweiss, läuft bronzefarben bis bräunlichschwarz an. Analysen bei Genth (Sill. [2] 27. 400), Forbes (Phil. Mag. [4] 20. 423).

**$\text{Cu}_{12}\text{As}_3$** , natürlich als Algodonit, derb, metallglänzend, silberweiss bis stahlgrau, läuft an der Luft an; SG. 7,62. Analysen bei Field (l. c.), Genth (l. c.). Bildet sich durch längeres Schmelzen der beiden Elemente oder des  $\text{Cu}_6\text{As}_2$  als weisse bis stahlgraue Masse (Descamps, C. r. 86. 1022, 1065).

**$\text{Cu}_6\text{As}_2$** , natürlich als Domeykit, derb, auch nierenförmig, metallglänzend, rein weiss bis stahlgrau, an der Luft anlaufend; SG. 7,62. Analysen bei Domeyko (A. Min. [4] 3. 5), Field (Soc. 10. 289), Forbes (Quart. J. Geol. Soc. 17. 44), Genth (Sill. [2] 23. 193), Rammelsberg (P. A. 71. 305), Blythe (Soc. 1. 213). Bildet sich durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in entsprechenden Verhältnissen; SG. 7,81 (Descamps l. c.).

**$\text{Cu}_5\text{As}_2$**  wird durch Cu aus  $\text{HCl}$ -haltigen As-Lsgn. als grauer Niederschlag gefällt (Reinsch, J. pr. 24. 244), verliert durch Glühen im H-Strome As und hinterlässt  $\text{Cu}_6\text{As}_2$  (Lippert, J. pr. 81. 168). Bildet sich durch Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit As im geschlossenen Rohre (Senderens, C. r. 104. 175).

**$\text{Cu}_4\text{As}_2$**  entsteht durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichte der beiden Elemente ohne Feuererscheinung; weissgrau, spröde, feinkörnig (Gehlen); durch Glühen von Cu,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und schwarzem Fluss entsteht

das sogen. Weisskupfer, auch weisser Tombak; fällt durch Einwirkung von metallischem As auf wässrige Lsg. von CuO-Salzen als schwärzlicher Niederschlag, durch vorsichtiges Schmelzen unter Borax krystallin.; SG. 7,76 (Descamps l. c.).

$\text{Cu}_3\text{As}_2$  entsteht beim Ueberleiten von  $\text{AsH}_3$  über trockenes  $\text{CuCl}_2$  nach:  $3\text{CuCl}_2 + 2\text{AsH}_3 = \text{Cu}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl}$ ; beim Einleiten von  $\text{AsH}_3$  in  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. (Kane, P. A. 44. 471); schwarzer Niederschlag (Dumas); auch aus trockenem  $\text{CuSO}_4$  beim Ueberleiten von  $\text{AsH}_3$  und Ausziehen der gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Kane l. c.); durch Reduktion von  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$  mit KCN als bläulichgraue, krystallin., sehr spröde Masse vom SG. 6,94 (Descamps); beim achtmaligen Pressen eines Gemenges der beiden Elemente unter 6500 Atm. (Spring, Belg. Ac.-Bl. [3] 5. 229).

**Cupriarsenit**  $\text{CuHAsO}_3$  entsteht durch Fällung einer Lsg. eines CuO-Salzes, von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$ , von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$  (Bloxam, Soc. 15. 281) mit Lsg. von  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Scheele); zur heissen Lsg. von 32 Thln.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird die Lsg. von 11 Thln.  $\text{As}_4\text{O}_6$  in 32 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugesetzt (Scheele). Zeisiggrüner Niederschlag, der beim Erhitzen in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$  und CuO zerfällt (Proust, N. Gehl. 3. 432); der Glührückstand enthält Kupferarsenid und -arseniat, letzteres lösl. in verd.  $\text{HNO}_3$  (Simon, P. A. 40. 440); lösl. in KOH mit blauer Farbe, zerfällt beim Erhitzen in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Kaliumarsenit und -arseniat (Vauquelin, J. Ph. 9. 230; Bonnet, P. A. 37. 300); farblos lösl. in  $\text{NH}_3$ -Flüss. (Berzelius), gibt beim Erwärmen mit  $\text{SO}_2$   $\text{Cu}_2\text{O}$  (Vogel). Die Zusammensetzung des Niederschlages ist schwankend; durch Fällung von  $\text{CuSO}_4$  mit verd. Lsg. von  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält er neben  $\text{CuHAsO}_3$  auch  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; dasselbe Salz fällt aus dem Filtr. nach Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  beim Neutralisiren mit  $\text{NH}_3$ ; der durch das Salz  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$  entstehende Niederschlag enthält 2,35 Mol. CuO, 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 0,92 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; der aus  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$  mit wässriger Lsg. von  $\text{As}_4\text{O}_6$  gefällte ist lufttrocken  $2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + 2,89\text{H}_2\text{O}$ , bei  $100^\circ$  getrocknet  $\text{CuHAsO}_3$  (Bloxam l. c.). Findet unter dem Namen Scheelesches oder Schwedisches Grün Anwendung als Malerfarbe. Die Lsg. von  $\text{CuCO}_3$  in Lsg. von überschüssiger  $\text{As}_4\text{O}_6$  wird weder durch Säuren, noch Alkalien gefällt; gibt beim Abdampfen einen gelbgrünen Rückstand (Berzelius).

### Cupriarseniate.

**Saure Cupriarseniate.**  $2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Abdampfen der sauren Lsg. von  $\text{CuCO}_3$  in wässriger Lsg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  bei  $70^\circ$  als blassblaue, perlgänzende Blättchen (Debray, A. ch. [3] 61. 423, 443). Ein wasserfreies Salz gleicher Zusammensetzung ist von Berzelius dargestellt.

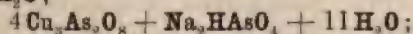
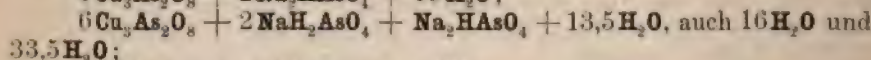
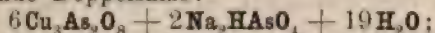
$8\text{CuO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$  fällt aus überschüssigem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als hellblauer, bei  $120^\circ$  mattgrün werdender Niederschlag (Hirsch, Inaug.-Diss. Halle 1891).

$5\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällung eines CuO-Salzes mit mehr als zur Fällung ausreichendem  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$  als fast  $\text{NH}_3$ -freier, schön hellblauer Niederschlag erhalten (Salkowski, J. pr. 104. 166).

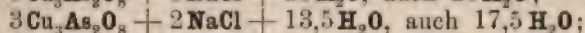
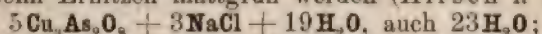


entsteht bei Anwendung von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  nur mit grossem Ueberschuss von  $\text{CuSO}_4$  (Hirsch l. c.); der so gefällte Niederschlag enthält  $\text{Na}_2\text{O}$  (Salkowski l. c.), verliert nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  beim nachfolgenden Glühen  $3\text{H}_2\text{O}$  (Salkowski), schmilzt in höherer T. ohne Zersetzung zur olivengrünen Masse, wird von Kohle beim Glühen zersetzt (Proust); lösl. in wässriger  $\text{SO}_2$ , ohne  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu geben (Vogel).

**Neutrales Cupriarseniat**  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8$  bei  $50$  bis  $60^\circ$ ; blau, amorph, geht beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $4\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  über (Debray); durch Erhitzen von metallischem Cu mit Lsg. von  $\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_4$  auf  $180$  bis  $200^\circ$  in dünnen Blättchen oder Prismen (Coloriano, Bl. [2] 45, 241, 279); beim Zusatz von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2$  zum Filtr. der Fällung von überschüssigem  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , auch durch Umsetzung von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (Hirsch l. c.). Dasselbe Salz mit  $5\text{H}_2\text{O}$  natürlich als Trichalcit; seideglänzende, spangrüne, radial gruppirte Nadeln (Hermann, J. pr. 73, 212). Gibt folgende Doppelsalze:



$2\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; sämmtlich hellblaue Niederschläge, die beim Erhitzen mattgrün werden (Hirsch l. c.); ebenso



$2\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{NaCl} + 7,5\text{H}_2\text{O}$ ; letztere entstehen alle aus  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Hirsch).

**Basische Cupriarseniate.**  $4\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Olivenit, rhombische Kryst., isomorph mit Libethenit, dem analogen Phosphat, auch nadel-, trauben-, nierenförmig; SG. 4,1 bis 4,4; olivengrün bis braun. Analysen bei Kobell (P. A. 18, 249), Richardson (Thomson, Outlines of Min. London 1836), Thomson (l. c. 615), Hermann (J. pr. 33, 291), Damour (A. ch. [3] 13, 404). Künstlich durch Erhitzen von  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $200^\circ$  oder besser mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. auf etwas über  $100^\circ$  (Debray l. c.); beim Behandeln dieses Salzes mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Coloriano l. c.); durch Fällung von überschüssiger konz. Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Hirsch l. c.). Olivengrüne Kryst. von der Form des Olivenits (Debray); weiss, sehr beständig, wird von  $\text{AgNO}_3$  nicht zersetzt, färbt sich beim Stehen mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  blau. Die Konstitution soll  $\text{Cu}(\text{CuOH}) \cdot \text{AsO}_4$  sein (Hirsch l. c.).

$4\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Euchroit, kryst. rhombisch; SG. 3,39; hell smaragd- oder lauchgrün, glasglänzend. Analysen bei Turner (Ed. Phil. J. 4, 301), Kühn (A. 51, 128), Wöhler (l. c. 285).

$5\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Erinit, smaragdgrüne, fast opake, krystallin. Warzen; SG. 4,04 (Turner, A. Phil. [2] 4, 154).

$5\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Cornwallit, ist amorph, smaragdbis dunkel spangrün; SG. 4,16 (Lerch, Rammelsberg, Handwb. d. Min. 377).

$5\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Tirolit, ist rhombisch, auch nierenförmig, derb; SG. 3,02 bis 3,10; blass apfel- bis spangrün (Kobell, P. A. 18, 253).

$6\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Klinoklasit, ist monoklin, auch derb, nierenförmig; SG. 4,19 bis 4,36; schwärzlich blaugrün. Analysen bei Damour (A. ch. [3] 13. 404), Rammelsberg (Handwb. d. Min. 2. Suppl. 78).

$8\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Chalkophyllit, kryst. hexagonal; smaragd- bis spangrün; SG. 2,4 bis 2,66. Analysen bei Chenevix (Phil. Trans. 1801. 201); Hermann (J. pr. 33. 294), Damour (A. ch. [3] 13. 404).

**Cupriammoniumarseniat**  $2\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{CuHAsO}_4$  (?) in  $\text{NH}_3$  über  $\text{CaO}$  als hellblaues, wasserfreies, luftbeständiges Pulver; mit  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet nimmt es unter Aufquellen  $3\text{H}_2\text{O}$  auf, verliert beim Erwärmen  $\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{NH}_3$ , zerfällt in höherer T. in  $\text{CuO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}$  (Schiff, A. 123. 42).

$3\text{CuO} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $4\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  und Verdunstenlassen; himmelblaue, trikline Prismen; SG. 3,05. Luftbeständig, verliert bei  $300^\circ$  viel  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , wird bei beginnender Rothglut ganz zersetzt unter Abgabe von  $\text{As}_2\text{O}_5$ , wird dabei ziegelroth, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch von  $100^\circ$  (Damour, J. pr. 37. 485); damit identisch ist das aus  $\text{CuHAsO}_4$  durch Lösen in alkoholischem  $\text{NH}_3$  und Verdunsten an der Luft entstehende Salz (Girard, C. r. 36. 794).

**Cupribleiarseniat**  $3\text{CuO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Bayldonit, erscheint in warzigen Konkretionen, harzglänzend, gras- bis schwarzgrün; SG. 5,55. Analyse bei Church (Soc. [2] 3. 265).

## Kupfer und Antimon.

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente erfolgt Vereinigung ohne Feuererscheinung; auch aus  $\text{Cu}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  neben  $\text{Cu}_3\text{S}$  zu erhalten. Durch 0,15%  $\text{Sb}$  wird  $\text{Cu}$  etwas kalt-, stark rothbrüchig (Karsten); die  $\text{Cu}$ -reicheren Verbindungen sind um so mehr violett gefärbt, je mehr  $\text{Cu}$  sie enthalten; verlieren beim Schmelzen im geschlossenen Tiegel kein  $\text{Sb}$ , geben es aber feingepulvert beim Erhitzen im  $\text{H}$ -Strome oder auf Kohle vor dem Löthrohre ab,  $\text{HCl}$  wirkt nur oberflächlich ein,  $\text{HNO}_3$  oxydirt beide Elemente (Christofle, Combinais. de l'antimoine avec les métaux. Göttingen 1863. 16). Die Leitungsfähigkeit für Elektrizität nimmt mit steigendem  $\text{Cu}$ -Gehalte bis  $\text{Cu}_4\text{Sb}_2$  schnell ab, steigt dann, bis die Zusammensetzung  $\text{Cu}_4\text{Sb}_2$  entspricht, fällt dann wieder schnell.  $\text{Cu}_4\text{Sb}_2$  hat ein etwas kleineres Leitungsvermögen als reines  $\text{Sb}$ . Das SG. erreicht bei  $\text{Cu}_4\text{Sb}_2$  ein Maximum (Kamensky, Phil. Mag. [5] 17. 270). Ueber Festigkeit, Leitungswiderstand, Leitfähigkeit einiger  $\text{Cu}$ - $\text{Sb}$ -Legirungen gibt Hampe (Ch. Z. 16. 726) folgende Zahlen:



	Festigkeit pro qmm kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge Ohm	Relative Leit- fähigkeit	Durchmesser des feinsten Drahtes mm	SG.
Reines Cu . . .	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306	8,9565
Cu mit 0,260 Sb	52,0	0,02302 „ 21°	68,07	0,0306	8,9480
Cu mit 0,529 Sb	54,87	0,02774 „ 21°	56,50	0,0306	8,9460

Das Refraktionsäquivalent ist für Cu in  $\text{Cu}_3\text{Sb}_2$  für den Strahl von unendlicher Wellenlänge berechnet = 11,25 (Kannnikow, B. 1884. 157).

$\text{CuSb}_2$ . In den Hohlräumen der erstarrenden Verbindung in treppenförmig angeordneten Rhomboëdern; SG. 6,825; ändert seine Farbe beim Erhitzen im H-Strome, nimmt zuletzt wieder die ursprüngliche an (Christofle l. c.).

$\text{Cu}_2\text{Sb}_2$  bildet sich an der Oberfläche der erstarrenden Masse in dicken Nadeln; SG. 7,119 (Christofle), 7,99 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] 18. 354).

$\text{Cu}_3\text{Sb}_2$  ist feinkörniger als die vorigen; SG. 7,387 (Christofle).

$\text{Cu}_4\text{Sb}_2$  ist der vorigen gleich; SG. 7,463 (Christofle), scheint eine wahre Verbindung zu sein, löst sich in geschmolzenem Pb einfach auf. Die Kurve für das Leistungsvermögen ist gerade. Durch Schmelzen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  wird Cu verdrängt (Ball, Ch. N. 56. 275).

$\text{Cu}_6\text{Sb}_2$  entsteht durch Spaltung einer Legirung von 50 Cu, 25 Pb und 25 Sb beim Schmelzen, indem daneben eine neue, alle drei Metalle enthaltende Legirung entsteht; durch Zusammenschmelzen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  wird das Cu verdrängt (Ball l. c.).

$\text{Cu}_8\text{Sb}_2$ , grau, von muschligem Bruch; durch Schmelzen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  wird Cu verdrängt (Ball l. c.).

Ueber eine goldähnliche Legirung von 100 Thln. Cu und 6 Thln. Sb vergl. bei Held (Metallarbeiter 1891. 26).

**Kupferoxydulantimonoxyd**  $3\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  entsteht durch Auflösen des aus Sb-haltigen Erzen dargestellten Garkupfers in kalter oder wenig erw.  $\text{HNO}_3$  als regelmässig sechsseitige, goldgelbe, durchscheinende, sehr feine Blättchen, sogen. Kupferglimmer; wird beim jedesmaligen Erhitzen braun, ist im Gebläse zum schwarzbraunen Glase schmelzbar. Konz. HCl zersetzt es vollständig (Hausmann und Stromeyer, Schw. 19. 241).

Ein **Kupferoxydantimonoxyd** wird von Berzelius als in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., blassgrün, durch Erhitzen pistaziengrün werdend, verglimmend, kurz erwähnt.

**Cuprimetantimoniat**  $\text{Cu}(\text{SbO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällen einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{KSbO}_3$  als hellgrüner Niederschlag, der bei 100° getrocknet  $4\text{H}_2\text{O}$  enthält, bei 260°  $3\text{H}_2\text{O}$  verliert, bei 360° nahezu wasserfrei ist; die letzten Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen erst in schwacher Rothglut; zeigt über dem Gebläse die Erscheinung des Erglühens; nach dem Glühen grünlichgraues Pulver, unlösl. in Säuren und wässe-

rigen Alkalien (Berzelius, Allen, Ch. N. 42. 193). Enthält nach Ebel (Inaug.-Diss. Berlin 1890)  $5\text{H}_2\text{O}$ .

**Cupriammoniumpyrantimoniat**  $2\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fälln einer  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit antimonsaurem Kalium (welchem?) als grünblauer Niederschlag, der durch  $\text{NH}_3$ , ohne sich zu lösen, in ein hellblaues, sandiges, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver übergeht; mit  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu trocknen (Schiff, A. 123. 39).

## Kupfer und Wismuth.

Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt schon unter dem S. des Cu; eine Legirung von 1 Thl. Cu und 2 Thln. Bi zeigt Ausdehnung erst lange nach dem Erstarren, eine solche von 1 Thl. Cu und 4 Thln. Bi presst beim Erstarren Warzen und Kugeln heraus, ist schön roth, grossblättrig, schliesst zwischen den Blättern Kugeln ein (Marx, Schw. 58. 470). Geringer Bi-Gehalt lässt das Cu in der Mitte duktil, macht es jedoch unter dem Hammer hart und spröde; bei 0,6% veranlasst es in der Glühhitze Kantenrisse (Karsten); Bi-Gehalt erniedrigt die Festigkeit ganz erheblich (Roberts-Austen, Ch. Z. 17. 611).

Die Cu-Bi-Legirungen zeigen neben dem wahren Erstarrungspunkte noch einen zweiten, der demjenigen des Bi sehr nahe liegt; diese Erscheinung ist noch bei einem Gehalte von 1% Bi bemerkbar; bei kleinen Mengen Bi im Cu bleibt nach dem Festwerden der Hauptmasse der Legirung ein Theil des Bi noch flüss. und begünstigt die Bildung von stark krystallin. Struktur, bei Bi-reicheren Legirungen wird Bi zum Theile ausgepresst und bildet kleine Körner an der Oberfläche (Roberts-Austen l. c.).  $\text{CuBi}$  hat SG. 9,634 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] 18. 354).

## Kupfer und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffkupfer.** Durch mehrstündiges Glühen und nachheriges Schmelzen von mit Kienruss geschichtetem Cu-Blech werden höchstens 0,2% C aufgenommen; solches Cu ist blass gelbroth, metallglänzend, zeigt auf der Oberfläche ein gestricktes Gefüge, nach dem Schmelzen grobfaserigen, hakigen, nach dem Schmieden sehnigen Bruch; ist in der Kälte duktil, zerfällt in der Wärme unter dem Hammer, verliert durch Schmelzen an der Luft den C leicht (Karsten, Schw. 66. 395).

## Cuprikarbonate.

**Saures Cuprikarbonat.** Das basische  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl.; 30720 Thle. Lsg. enthalten 1 Thl.  $\text{CuO}$ , nachweisbar durch Fe und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Jahn, A. 28. 111); die unter 4 bis 6 Atm. Druck erhaltene grünliche Lsg. enthält in 4690 Thln.



1 Thl.  $\text{CuCO}_3$ , das beim Kochen als amorphes, basisches Salz abgeschieden wird; der in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösll. Rückstand ist  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Wagner, Fr. 6. 167).

**Neutrales Cuprikarbonat** ist nur in Form von Doppelsalzen bekannt; siehe diese unten.

**Basische Cuprikarbonate.**  $8\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  theilweise als braunes Pulver (Deville, A. ch. [3] 33. 75).

$6\text{CuO} \cdot \text{CO}_2$  entsteht durch Kochen von natürlichem oder künstlichem  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Field, Soc. 14. 70); durch Kochen des Filtr. von der Fällung von  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  (Field l. c.). Schwarzer Niederschlag, der nach langem Kochen mit der alkalischen Flüss., nach kurzem Kochen mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CuO}$  übergeht (Field l. c.).

$3\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fällt beim Lösen von  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und Verdünnen der Lsg. mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  als blauer Niederschlag aus, der bei 50 bis 60° noch 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, bei 110° spangrün wird (Favre, A. ch. [3] 10. 119).

$5\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei Zersetzung von  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; mattgrün (Struve, J. 1851. 367).

$2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2$  kommt angeblich als Mysorin natürlich vor (Thomson, Outlines of Min. London 1836. 1. 601), scheint künstlich nicht darstellbar.  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  soll beim vorsichtigen Erhitzen, auch beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in das braune, wasserfreie Salz übergehen (Colin und Taillefer, A. ch. 12. 62); entsteht so nicht (Gay-Lussac, A. ch. 37. 335; Rose, P. A. 84. 466; Field l. c.).

$2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Malachit, ist monoklin, Krystallformen bei Zepharovich (A. W. 51. 2. Abth. 112), Hessenberg (J. 1860. 789), von Lang (Phil. Mag. [4] 25. 432; 28. 502), selten kryst., gewöhnlich faserig, dicht oder erdig, smaragdgrün bis grasgrün; SG. 3,7 bis 4,0; zersetzt sich erst bei 220° langsam, enthält auf 300° erh. noch  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose l. c.).

Entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft auf Cu als Kupferrost oder sogen. Grünspan; aus feuchtem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  an der Luft, schneller beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension desselben in  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Fälln eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der Kälte unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und Auswaschen oder Stehenlassen des Niederschlages, sofort durch Erwärmen des zuerst entstehenden grünblauen Niederschlages als dichte, körnige Verbindung; aus kalten verd. oder konz. Lsgn. gleicher Mol.  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; aus heissen konz. Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; bildet sich nicht mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , durch welches sofort ein schwarzer,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltiger Niederschlag gefüllt wird. Der aus  $\text{CuSO}_4$  und überschüssigem  $\text{NaHCO}_3$  in der Kälte gefällte und nur ausgepresste blaue Niederschlag enthält reichlich Alkali und bleibt blau, wird bei Vermeidung eines Ueberschusses beim Auswaschen dicht und grün, ist stets  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltig (Rose, P. A. 84. 466). Durch Zersetzung eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  im geschlossenen Rohre bei 150 bis 225° (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 154). Durch Kochen von  $\text{CuO}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , Eindampfen zur

Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit  $H_2O$  (Tüttsehew, Z. 1870. 109). Durch Zersetzung von  $CuCl_2$  mit  $CaCO_3$  im geschlossenen Rohre (Sénarmont l. c.); von  $CuSO_4$  mit Marmor bei  $200^\circ$  nach:  $2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O = 2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O + 2CaSO_4 + CO_2$  (Wibel und Tüngel, B. 1871. 138; Wibel, J. Min. 1873. 245). Kryst. werden erhalten durch Einlegen eines Stückes porösen Kalksteins in Lsg. von  $Cu(NO_3)_2$  und Zersetzung des darauf niedergeschlagenen basischen Nitrates mit Lsg. von  $Na_2CO_3$  (Becquerel, C. r. 34. 573).

Spangrünes, in  $H_2O$  unlösl., in  $NH_4$ -Salzen mit blauer Farbe lösl., dichtes Pulver. Das durch  $K_2CO_3$  heiss gefällte Salz ist bei  $150^\circ$  unveränderlich, verliert bei  $200^\circ$  die ganze  $CO_2$ , enthält aber noch  $H_2O$ , bei  $300^\circ$  noch 0,63 %  $H_2O$  (Rose l. c.).

$2CuO \cdot CO_2 \cdot 2H_2O$  entsteht durch Fällung einer  $CuO$ -Salzlsg. mit  $K_2CO_3$  oder  $Na_2CO_3$  in der Kälte, Waschen des Niederschlages mit  $H_2O$  von weniger als  $10^\circ$ , Pressen und Trocknen bei 20 bis  $30^\circ$  (Brunner, Inst. 1844. 215); das Filtr. von  $CuO \cdot 2NH_3 \cdot CO_2$  scheidet an der Luft  $2CuO \cdot CO_2 \cdot 2H_2O$  ab (Favre, A. ch. [3] 19. 119). Blauer Niederschlag, der durch Verlust von  $H_2O$  in grünes  $2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O$  übergeht (Colin und Taillefer, A. ch. 12. 62); die Umänderung in das grüne Salz findet in Folge von Alkaligehalt statt (Rose, P. A. 84. 466).

$3CuO \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$ , natürlich als Kupferlasur, Azurit, kryst. monoklin, auch krystallin., derb, dicht, erdig, lasurblau, diamant- bis glasglänzend; SG. 3,5 bis 3,88. Analysen bei Klaproth (Beitr. 4. 31), Phillips (J. Roy. Inst. 4. 276), Vauquelin (A. Min. 20. 1); Smith (Sill. [2] 20. 250); Church (Soc. [2] 7. 24). Entsteht durch Einwirkung von überschüssiger Kreide auf kryst.  $Cu(NO_3)_2$  und  $H_2O$  bei dem durch die entweichende  $CO_2$  hervorgebrachten Drucke von 3 bis 4 Atm.; das zuerst entstehende  $4CuO \cdot N_2O_5 \cdot 3H_2O$  verwandelt sich in krystallin. Warzen von Azurit; Alkalikarbonat wirkt nicht so (Debray, C. r. 49. 218). Soll nach einem geheim gehaltenen Verfahren fabrikmässig als Bleu verdâtre dargestellt werden (Phillips, A. ch. 7. 44). Aus künstlichem Malachit durch monatelanges Stehen mit Marmorstückchen und Lsg. von  $CuSO_4$  neben Gyps; wahrscheinlich bildet sich auch natürlicher Azurit aus Malachit durch Aufnahme von  $CO_2$  und Abgabe von  $H_2O$  nach:  $3(2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O) + CO_2 + H_2O = 2(3CuO \cdot 2CO_2 \cdot H_2O)$  (Wibel und Tüngel, B. 1871. 138; Wibel, J. Min. 1873. 245). Die Bildung aus  $Cu(NO_3)_2$  und isländischem Doppelspath erfolgt durch mehrtägige Einwirkung bei gewöhnlichem Druck und T.; daneben bildet sich etwas Gerhardtit  $4CuO \cdot N_2O_5 \cdot 3H_2O$  (Michel, Bl. Soc. franç. de minéral. 13. 139). Farbe wie die des natürlichen; kann bis  $200^\circ$  erh. werden, ohne  $CO_2$  oder  $H_2O$  zu verlieren; geht bei  $300^\circ$  in  $CuO$  (?) über, bleibt in  $H_2O$  von  $80^\circ$  unverändert, verwandelt sich beim Kochen unter Verlust von  $CO_2$  in  $3CuO \cdot H_2O$  (Rose), lösl. in heisser, konz. Lsg. von  $NaHCO_3$ ; durch längeres Kochen wird daraus  $2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O$  abgeschieden (Field, Soc. 14. 70); auch lösl. in  $K_2CO_3$ -Lsg.

**Doppelsalze des Cuprikarbonates.**  $5CuCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 10H_2O$  bildet sich durch Lösen von  $3CuO \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$  in Lsg. von  $K_2CO_3$  (Hausmann, Scher. 4. 579); aus der Lsg. in  $KHCO_3$  kryst. Octaëder (Döbereiner, Schw. 9. 9). Bei vorsichtigem Zusatz von ges. Lsg. von  $KHCO_3$  zu Lsg. von  $CuSO_4$  und mehrstündigem Stehen der tiefblauen Lsg. scheidet



es sich als seideglänzende, krystallin. Masse ab; Na-haltiges  $\text{KHCO}_3$  gibt nur Na-Doppelsalz, frei von K-Salz (Deville, A. ch. [3] 33. 102); durch Einwirkung von  $\text{KHCO}_3$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre entsteht ein durch  $\text{H}_2\text{O}$  sehr leicht zersetzliches, blaues, krystallin. Salz (Debray, C. r. 49. 218).

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht durch Erhitzen von  $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{CuO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit überschüssigem  $\text{NaHCO}_3$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $160^\circ$  im geschlossenen Rohre; blaue, krystallin., durch  $\text{H}_2\text{O}$  nicht zersetzliche Masse (Debray, C. r. 49. 218).

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird bei längerer Einwirkung von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als himmelblaue, rhombische Prismen erhalten (Becquerel, C. r. 34. 573; 36. 209); aus  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$  bei  $40$  bis  $50^\circ$  (Deville l. c.), auch auf Zusatz von saurer Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  zu Na-haltigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Deville l. c.); beim Eintragen von  $3\text{CuO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in sehr konz. Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$ , Erwärmen der Lsg. und Abkühlen (Struve, J. 1851. 368); durch Eintropfen von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. in Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wobei der Niederschlag anfangs sich löst, bei mehr  $\text{CuSO}_4$  bleibend und nach einigen Tagen zu einem groben Krystallpulver wird (Gentele, J. 1852. 413). Monoklin; Messungen siehe bei Deville (A. ch. [3] 55. 460) und Sénarmont (Rammelsberg, Forsch. in kryst. Chemie 1857. 118).

**Cupriammoniumkarbonat**  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2$  entsteht durch Lösen von Kupferfeile,  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in wässriger Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  oder von künstlichem sogen. Sesquikarbonat; die konz. Lsg. gibt auf Zusatz des doppelten Vol. Alk. bis 5 cm lange, dunkelblaue Nadeln, die mit Alk. zu waschen und schnell an der Luft zu trocknen sind; entsteht auch aus  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Digestion mit alkoholischer Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ; unlösl. in Alk., Ae., durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich unter Abscheidung von  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , verglimmt bei raschem Erhitzen unter Zurücklassung von metallischem Cu (Favre, A. ch. [3] 10. 116).

**Cuprizinkkarbonat**  $2\text{CuO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Aurichalcit; perlgänzende, blass- bis spangrüne Nadeln; auch körnig und blätterig. Analysen bei Böttger (P. A. 48. 495), Connel (N. Ed. Phil. J. 45. 36), Delesse (A. ch. [3] 18. 478). Auch  $3\text{CuO} \cdot 9\text{ZnO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist bekannt (Risse, J. 1862. 759).

**Cuprileikarbonatbleisulfat**  $3\text{CuCO}_3 \cdot 4\text{PbCO}_3 \cdot 6\text{PbSO}_4$ , natürlich als Caledonit, ist rhombisch, harzglänzend, tief span- oder bläulichgrün. SG. 6,4 (Brooke, Ed. Phil. J. 3. 117).

### Kupfer und Schwefelkohlenstoff.

Beim Leiten von  $\text{CS}_2$  über glühendes Cu wird der C abgeschieden (Cluzel); der  $\text{CS}_2$  wird als solcher in Verbindung zu einem glänzend schwarzen Körper aufgenommen, der bei der Zersetzung mit  $\text{HNO}_3$  C zurücklässt (Berthollet, Thénard und Vauquelin). Aus CuO-Salzen fällt  $\text{CaS} + \text{CS}_2$  einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Ueberschuss

lösl., nach dem Trocknen schwarz ist, bei der Dest.  $\text{CS}_2$  und S unter Zurücklassen von  $\text{Cu}_2\text{S}$  gibt (Berzelius).

### Kupfercyanür.

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ ; MG. 178,32; 100 Thle. enthalten 70,86 Cu, 29,14 CN.

**Bildung.** Beim Uebergiessen von aus  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit KOH erhaltenem und ausgewaschenem  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit wässerigem HCN unter Wärmentwicklung (Berzelius, Rammelsberg, P. A. 42. 124); durch Fällung der Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in HCl mit HCN oder KCN als weisser, käsiger Niederschlag (Proust); durch Fälln einer Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{SO}_2$  und HCN (Berzelius); durch Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  unter  $\text{H}_2\text{O}$  (Vauquelin, A. ch. 9. 120); durch Erwärmen von 1 Thl. KCN, 2 Thln.  $\text{CuSO}_4$  und 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem Wasserbade (Jacquemin, Bl. [2] 43. 556); dabei wird CN frei (Varet, C. r. 110. 147). In starkglänzenden, farbenspielenden Kryst. erhält man es durch vorsichtige Zersetzung von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Pb}(\text{CN})_2$  mit nicht überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  und Verdunstenlassen der vom PbS abfiltr. Lsg. (Wöhler, A. 78. 370).

**Eigenschaften.** Durch Fällung erhalten und bei  $100^\circ$  getrocknet ein weisses Pulver; beim Erhitzen unter Verlust von viel  $\text{H}_2\text{O}$  zur hellbraunrothen, aufgeblähten Masse schmelzbar (Gmelin); wasserfreie monokline Kryst., die beim Erwärmen undurchsichtig werden (Wöhler l. c.). Messungen der Kryst. bei Dauber (A. 74. 206). Nahe der Rothglut schmelzbar, erst bei heller Rothglut zersetzlich (Lallemand, C. r. 58. 750); lösl. in konz. HCl, daraus durch KOH (Vauquelin), auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  fällbar (Gmelin); lösl. in verd., warmer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wittstein); gibt mit  $\text{NH}_3$  eine farblose Lsg. (Vauquelin), die an der Luft rasch blau wird (Lallemand); auch in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  beim Erwärmen, in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und bernsteinsaurem Ammoniak schon in der Kälte lösl. (Wittstein);  $\text{HNO}_3$  entwickelt damit NO (Vauquelin).

**Doppelsalze des  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ .** Dieselben entstehen durch Lösen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2$  in lösl. Cyaniden (Ittner, Beiträge), durch Fällung von Schwermetallsalzen mit lösl. Doppelcyaniden (Ittner; Gmelin), durch Darstellung von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  und Einleiten von HCN (Weselsky, B. 2. 590) und Zersetzung desselben mit den entsprechenden Sulfaten. Bekannt sind die Verbindungen mit Bi, weissgelber (Ittner), mit Sn weisser, käsiger Niederschlag (Gmelin);  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Schiff und Becchi, A. 138. 35);  $3\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  (Rammelsberg, P. A. 73. 117);  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ , durchsichtige, farblose (Rammelsberg, P. A. 106. 491; Meillet, N. J. Ph. 3. 443; Monthiers l. c. 11. 255). blassgelbe (Ittner; Gmelin) Säulen, Nadeln und Blättchen;  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 6\text{KCN}$  farblose, rhombische Säulen (Gmelin; Rammelsberg, P. A. 42. 124; 106. 491);  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NaCN}$  kleine, luftbeständige Nadeln (Meillet l. c.);  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN}$  (Monthiers l. c.; Dufau, C. r. 36. 1099);  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2$  (Meillet l. c.; Weselsky l. c.); mit Zn weisser (Ittner), mit Cd bräunlichweisser Niederschlag (Rammelsberg).



rosenrothe, monokline Kryst. (Schüler, A. 87. 48); mit Pb weisser (Rammelsberg), weissgrüner Niederschlag (Ittner).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot 3\text{NH}_3$ . Zur Darstellung wird zu einer Lsg. von 15 g  $\text{CuCl}_2$  überschüssiges  $\text{NH}_3$ , dann eine Lsg. von 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und unter Abkühlung eine Lsg. von 22 g KCN zugesetzt, die blaue Flüss. wird im geschlossenen Rohre auf 125 bis 130° erh., wobei sie sich entfärbt; an die Luft gebracht verliert sie  $\text{NH}_3$  und scheidet veränderliche Kryst. ab. Durch Zusatz von verd. Essigsäure bis zur schwachen Trübung scheiden sich aus der unveränderten Flüss. farblose, beständige, hexagonale Kryst. ab. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  wösl., in  $\text{NH}_3$  lösl. zur blauen Flüss.; über 100° erh. geben sie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$  ab und es hinterbleibt  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  (Fleurent, C. r. 113. 1045).

$2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Erhitzen von 21 g  $\text{CuCl}_2$ , 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 27,6 g KCN in 350 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst im geschlossenen Rohre auf 140 bis 145°; blaue Nadeln, die leicht  $\text{NH}_3$  abgeben; die Zusammensetzung ist nur ungefähr festgestellt (Fleurent, C. r. 114. 1060).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der farblos gewordenen Mutterlauge der beiden vorigen Salze als grosse Plitter von glimmerartigem Glanze (Fleurent, C. r. 116. 190).

**Kupfercyanurecyanide.**  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fällt aus  $\text{CuO}$ -Salz-lsgn. mit ungenügenden Mengen verd. KCN-Lsg. als grüner krystallin. Niederschlag (Dufau l. c.).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht allmählich aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit HCN (Vauquelin, A. ch. 9. 120); durch Fällung von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit HCN (Pagenstecher, N. Tr. 3. 1, 451); durch Fällung von  $\text{CuO}$ -Salzen mit KCN in der Kälte entstehendes, braungelbes  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  verwandelt sich allmählich in zeisiggrünes  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Wöhler; Gmelin); ferner durch Fällung von  $\text{CuO}$ -Salzen mit  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$  (Rammelsberg, A. 28. 217). Zeisiggrüne Krystallkörner, auch durchsichtige, glänzende Säulen; verliert bei 100°  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{CN})_2$ , wird dabei weiss; in  $\text{NH}_3$  blau lösl.

$2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei fast vollständiger Fällung eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit mässig konz. Lsg. von KCN als amorphes, olivengrünes Pulver (Dufau l. c.).

**Verbindungen der Kupfercyanurecyanide mit  $\text{NH}_3$ .**  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fälln eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit  $\text{NH}_4\text{CN}$  als amorpher bläulichgrüner, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. Niederschlag; wird von kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN}$  und  $\text{NH}_3$  zerlegt. Bei 100° entweichen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ ; in höherer T. bildet sich  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  (Dufau).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$  fällt aus konz. Lsg. von  $\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$  auf Zusatz von KCN bis fast zur Entfärbung in reichlicher Menge als blaues, krystallin. Salz (Mills, Z. 1862. 545).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  bildet sich beim Verdunsten der Lsg. von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2$  in  $\text{NH}_3$ . Grüne, glänzende Nadeln (Dufau).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  entsteht durch Uebersättigen der Lsgn. der Salze mit 2 resp. 4  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NH}_3$ . Blaue, an der Luft grün werdende Nadeln und Blättchen (Dufau).

$2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fällt aus Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  auf Zusatz von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN}$  als gelber, sich grün färbender Niederschlag (Monthiers).

$2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht durch Kochen des folgenden, wasserhaltigen Salzes mit einem Gemisch nicht zu verd. Lsgn. von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  als glänzende, blaue Blättchen (Hilkenkamp, A. 97. 221).

$2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird auf Zusatz von wässriger  $\text{HCN}$  zur Lsg. von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in  $\text{NH}_3$ , Erhitzen bis zum Sieden und Zusatz von Cu-Lsg., bis diese nicht mehr entfärbt wird, erhalten. Grüne, stark glänzende, rektanguläre Blättchen (Hilkenkamp l. c.).

$2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  entsteht durch längeres Kochen von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  mit wässrigem  $\text{NH}_3$  bei Luftzutritt. Dunkelgrüne, rechtwinkelige Prismen (Schiff und Becchi, C. r. 60. 33).

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{KCN}$  in wässriger Lsg. bei 140 bis 145° im geschlossenen Rohre. Grüne, sehr beständige Blättchen (Fleurent, C. r. 114. 1060); daneben sich bildende blaue Nadeln sind ungefähr  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fleurent l. c. vergl. oben).

### Kupfercyanid.

$\text{Cu}(\text{CN})_2$ ; MG. 115,14; 100 Thle. enthalten 54,87 Cu, 45,13 CN.

Aus  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verdrängt  $\text{HCN}$  die  $\text{CO}_2$  (Scheele); bildet sich aus frisch gefälltem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit  $\text{HCN}$  (Lallemand, C. r. 58. 750); durch Fällung von Kupferacetat mit  $\text{HCN}$  (Pagenstecher, N. Tr. [3] 1. 451); durch Fällung von CuO-Salz mit  $\text{KCN}$ , wenn nicht im Ueberschuss (Scheele). Braungelber, durch Abgabe von CN in  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  übergehender Niederschlag.

**Doppelsalze des  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ .**  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$  bildet sich beim Verdunsten der durch Mischung von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit  $\text{KCN}$  im Ueberschusse entstehenden Lsg. Weisse, trikline Kryst. (Buignet, N. J. Ph. 35. 168).

$\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cd}(\text{CN})_2$  entsteht durch Lösen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in wässrigem  $\text{HCN}$  als farblose, lebhaft glänzende, monokline Prismen (Schüler, A. 87. 48).

**Cupricyanat.** Aus CuO-Salzlsgn. fällt  $\text{Ba}(\text{CNO})_2$  einen grünbraunen Niederschlag (Wöhler).

**Cupricyanurat** wird erhalten durch Digestion von frisch gefälltem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit heisser, wässriger  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$  als blaugrüner, krystallin. Niederschlag; durch Fällung von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_4)_3\text{O}_3$  als grünblauer, amorpher, durch längeres Kochen der Lsgn. von  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$  und  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  als grüner Niederschlag; sie entsprechen sämtlich keiner einfachen Formel (Wöhler). Gibt mit  $\text{NH}_3$  die Verbindungen:

$\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_3\text{HO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kleine amethystrothe Kryst., kaum lösl. in  $\text{NH}_3$  (Wöhler) und

$\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , braune Blättchen (Wiedemann, A. 68. 324).

**Kupfersulfocyanür, Kupferrhodanür**  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$  bildet sich bei Digestion von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit  $\text{HCNS}$  oder  $\text{KCNS}$  und nicht überschüssiger



HCl (Berzelius); durch Fällern eines  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Salzes mit KCNS, oder eines  $\text{CuO}$ -Salzes mit KCNS bei Gegenwart von  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{SO}_2$  (Porret; Claus, J. pr. 15. 401; Meitzendorff, P. A. 56. 63).

Weisses Pulver; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Säuren, die es nicht zersetzen (Porret); frisch gefällt lösl. in  $\text{NH}_3$ , nach dem Trocknen unter Zurücklassung eines gelben, basischen Salzes und Bildung einer farblosen, an der Luft sich bläuenden Lsg. (Claus l. c.); zerfällt bei der trockenen Dest. in  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  und Mellon, in höherer T. in Cu, Mellon und S (Liebig, A. 50. 347). Die Lsg. des Salzes in warmem  $\text{NH}_3$  gibt beim Erkalten dünne, graue Krystallblättchen (Meitzendorff l. c.).

**Kupfersulfocyanürcyanid**, Kupferrhodanür rhodanid entsteht beim Verdunsten einer warm bereiteten Lsg. von  $\text{Cu}(\text{CNS})_2$  in alkoholischem KCNS als amorphes, opermentgelbes Pulver; nicht zersetzlich durch HCl, zersetzlich durch  $\text{HNO}_3$ , auch KOH (Hull, A. 76. 94).

**Kupfersulfocyanid**, Kupferrhodanid  $\text{Cu}(\text{CNS})_2$  wird erhalten durch Digestion von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder  $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit überschüssiger, konz. HCNS (Claus; Meitzendorff); durch Fällung einer konz.  $\text{CuO}$ -Salzlsg. mit nicht überschüssigem KCNS (Claus; Meitzendorff); beim Mischen einer mässig konz., mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lsg. von KCNS mit konz. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  (Hull l. c.). Sammet-schwarzes, nach dem Trocknen geruchloses Pulver, auch krystallin. Niederschlag (Claus; Meitzendorff; Hull). Zersetzt sich wenig über  $100^\circ$ , gibt bei der trockenen Dest. etwas HCNS,  $\text{CS}_2$ , ziemlich viel S und einen dem Mellon ähnlichen gelben Rückstand (Claus); geht in Berührung mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zum Theil in  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ , mit mehr  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig in dieses über unter Bildung freier HCNS nach:  $6\text{Cu}(\text{CNS})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 + 5\text{HCNS} + \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Claus); das trockene Salz wird langsamer zersetzt, durch Erwärmen wird die Zersetzung beschleunigt (Meitzendorff).

$\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht durch Lösen des vorigen in  $\text{NH}_3$  oder Digestion von  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$  mit  $\text{NH}_3$  bei Luftzutritt als kleine, blaue Nadeln; zerfällt beim Erhitzen in der Retorte in  $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ , N, ON, S,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und eine mellonartige Substanz (Meitzendorff).

**Ferro- und Ferricyan-Verbindungen** siehe bei Fe.

## Kupfer und Silicium.

**Siliciumkupfer.** Cu und Si schmelzen zum duktilen Metallkorn zusammen (Berzelius, P. A. 1. 220); aus Cu,  $\text{SiO}_2$  und C in Weissglut entsteht eine etwas C-haltige Verbindung, die beim Lösen in  $\text{NH}_3$  5%  $\text{SiO}_2$  gibt (Berzelius, Gilb. 36. 100). Durch Zusammenschmelzen von 3 Thln.  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , 1 Thl. Cu und 1 Thl. Na wird eine Legirung mit 12% Si, sehr hart, brüchig, weiss wie Bi, schmelzbarer als Ag, durch Schmelzen dieser mit Cu eine zweite mit 4,8% Si, schön hellbronzefarben, härter als gewöhnliche Bronze, weicher als Fe, sehr dehnbar, von grosser Festigkeit, erhalten (Deville und Caron, C. r. 45. 163). Die Legirung mit 2,5% Si ist etwas heller, sonst fast nicht von Cu zu unterscheiden, mit 5% gelblich, mit 10 bis 12% schön

goldgelb, etwas härter als Cu, mit 20 bis 30% grau, spröde, sehr hart, mit 50% stahlhart, zerspringt beim schwächsten Hammerschlage (Winkler, J. pr. 91. 193). Nach Heusler (D. 261. 478; Patent) werden aus Ferrosilicium und Cu durch oberflächliche Abkühlung des Metallbades zuerst Fe, dann Cu-haltiges Fe, zuletzt Kupfersilicium erhalten; bei 3% Si ist die Legirung am besten verwendbar, schon 0,03% sind auf die Eigenschaften des Cu von deutlicher Wirkung. Ueber Festigkeit, Leitungswiderstand, Leitfähigkeit einiger Cu-Si-Legirungen, die durch Schmelzen von Cu mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  und Kohle erhalten waren, gibt Hampe (Ch. Z. 16. 726) folgende Zahlen; die Legirung mit 0,526% Si hat die Farbe von reinem Cu, die mit 3,472% Si ist licht bronzefarben, von dichtem, stark glänzendem Bruche, läuft an der Luft röthlich an.

	Festigkeit pro qmm kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge Ohm	Relative Leit- fähigkeit	Durchmesser des dünnsten Drahtes mm	SG.
Reines Cu . . .	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306	8,9565
Cu mit 0,526 Si	50,0	0,05575 „ 21°	28,11	0,0306	8,8700
Cu mit 3,472 Si	95,3	0,23954 „ 21°	6,50	0,0306	8,4710

**Cuprisilikate.**  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Dioptas, ist hexagonal. Krystallformen bei Credner (J. Min. 1839. 401), Kokscharow (Petersb. Ac.-Bl. 9. 240); smaragdgrün, durchsichtig; SG. 3,28 bis 3,35.

$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Chrysokoll, ist nierenförmig, kugelig, traubig, blaugrün bis türkisgrün. SG. 2 bis 2,34 (Kobell, P. A. 18. 254).

CuO-Salze werden durch wässrige Lsg. von Natronwasserglas grünblau gefällt, der Niederschlag verändert seine Farbe auch in Siedehitze nicht (Fuchs). In schmelzenden Glasflüssen löst sich Cu auf; bei raschem Abkühlen ist das Glas farblos, färbt sich beim Erhitzen bis zum beginnenden Erweichen hochroth, ist ganz durchsichtig; selbst durch stärkste Vergrößerungen sind keinerlei Ausscheidungen wahrnehmbar (Ebell, B. 1883. 2429). Findet Anwendung zu gefärbten Glasuren (Seger, D. 248. 168). CuO-haltige Gläser sind blau.

**Cupriammoniumsilikat**  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  bildet sich auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu dem aus Cu-Lsgn. mit Wasserglas entstehenden grünen, stark basischen Niederschlage als blaues, amorphes, in  $\text{NH}_3$  unlösl. Pulver, das in  $\text{NH}_3$ -Gas über CaO zu trocknen ist (Schiff, A. 123. 38).

**Kupfersiliciumfluoride.**  $\text{Cu}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$ , kupferroth, in Farbe und Verhalten an feuchter Luft dem  $\text{Cu}_2\text{F}_2$  ähnlich, schmilzt in höherer T., entlässt  $\text{SiF}_4$  (Berzelius, P. A. 1. 199), bildet sich auch durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  auf Cu (Stolba, J. pr. 102. 7; siehe das folgende).

$\text{CuF}_2 \cdot \text{SiF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Neutralisation der Säure; kryst. bei ca. 50° monoklin, isomorph mit der entsprechenden Sn-Verbindung, gibt beim Glühen  $\text{CuF}_2 \cdot \text{CuO}$  (Marignac, A. Min. [5] 15. 264).



$\text{CuFl}_2 \cdot \text{SiFl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich wie voriges; auch aus  $\text{BaSiFl}_6$  und  $\text{CuSO}_4$  (Stolba); kryst. beim Verdunsten (Berzelius), bei 10 bis 22° (Stolba l. c.), beim Abkühlen der konz. Lsg. (Marignac l. c.). Blaue, durchsichtige Rhomboëder und Säulen (Berzelius; Marignac l. c.); SG. 2,1576 bei 19° gegen  $\text{H}_2\text{O}$  von gleicher T. (Stolba l. c.), 2,207 (Topsoë). Verwittert an der Luft unter Verlust von  $2\text{H}_2\text{O}$ , wird dabei hellblau, undurchsichtig (Berzelius, Marignac); an feuchter Luft zerflüsslich (Stolba), verliert bei 100°  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 125°  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiFl}_4$ , ist dann nicht mehr ganz lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Stolba); hinterlässt beim Glühen wahrscheinlich  $\text{CuFl}_2 \cdot \text{CuO}$  (Marignac); llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ : 1 Thl. Salz bedarf 0,428 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von 17°, 17,5 bis 17,9 Thle. Alk. von 62 Gew.-% bei 20°, 150 Thle. von 85%, 617 Thle. von 92% (Stolba); Zn und Fe fallen daraus Cu, weiterhin erfolgt Zersetzung des  $\text{SiFl}_4$  (Knop und Wolf, J. 1861. 207).

### Kupfer und Zinn.

**Cuprostannat.**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in KOH geben einen grüngelben Niederschlag, der bei Luftabschluss gelb, dann roth wird, bei Luftzutritt in  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  übergeht (Leykauf, J. pr. 19. 129). Ueber eine Verbindung  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 3\text{SnO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vergl. bei Lenssen (J. pr. 79. 90).

**Cupristannat**  $\text{CuSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist, durch  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  gefällt, ein grüner Niederschlag (Moberg, Berz. J. 22. 142).

### Kupfer und Kalium.

**Kupferoxydalkali.** Beim Schmelzen von KOH im Cu-Tiegel bei Luftabschluss entsteht eine rothe Masse, aus der  $\text{H}_2\text{O}$  etwas Cu löst; die Hauptmenge wird als  $\text{Cu}_2\text{O}$  abgeschieden; beim Lösen von trockenem oder sogen. hydratischem  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit KOH entsteht eine farblose Lsg., aus der  $\text{H}_2\text{S}$  etwas  $\text{Cu}_2\text{S}$  fällt (Chodnew, J. pr. 28. 217).

**Kupferoxydkali.** Mit KOH schmilzt CuO zur grünen, durchsichtigen Flüss. zusammen;  $\text{H}_2\text{O}$  löst aus der Masse KOH, CuO bleibt ungelöst (Berzelius); dabei entsteht kryst. CuO, bei längerem Glühen in Kryst. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  übergehend (Becquerel, A. ch. 51. 122). Beim Schmelzen von KOH im Cu-Tiegel, oder von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und KOH im Ag-Tiegel bei Luftzutritt entsteht eine dunkelblaue, an der Oberfläche etwas grüne Masse; enthält um so mehr Cu, je länger geschmolzen wird; 1 Thl. CuO bedarf 173 bis 200 Thle. KOH; die Masse löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit bläulicher Farbe (Chodnew, J. pr. 28. 217); mit grossem Ueberschuss von KOH geschmolzenes CuO ist in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ganz lösl. (Löw, Fr. 9. 463). Konz. Lsg. von KOH löst etwas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit blauer Farbe; durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird blaues  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , durch Kochen schwarzes  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  abgeschieden (Rouelle; Proust, A. Gehl. 6. 551); durch Eintropfen einer verd. Lsg. von CuO-Salz in viel KOH-Lsg., wobei der anfangs entstehende Niederschlag sich löst, wird eine weder durch Kochen, noch durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  sich trübende Lsg. erhalten; 1 Thl. CuO bedarf 385 Thle. KOH (Chodnew).

## Kupfer und Natrium.

**Kupferoxydnatron.** CuO wird von schmelzendem NaOH gelöst (Berzelius),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  auch etwas von NaOH-Lsg. (Proust); eine 70%ige Lsg. NaOH nimmt 1 CuO auf 30 NaOH mit tiefblauer Farbe auf; durch Verdünnen mit dem drei- bis vierfachen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , auch durch Kochen zersetzt sich die Lsg. nicht; auf Zusatz des zehnfachen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Schütteln mit  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit Alk., sofort beim Neutralisiren mit Essigsäure erfolgt Abscheidung von CuO; bei längerem Stehen scheidet sich ein blaues, CuO und NaOH enthaltendes Pulver ab (Löw, Fr. 9. 463).

## Kupferlegierungen.

**Cu und As, Sb, Bi, Si** siehe oben.

**Cu und Sn:** Bronze. Beim Erstarren der aus den beiden Metallen zusammengeschmolzenen Mischung tritt, wenn nicht umgerührt wird, Trennung in verschiedene Legierungen ein (Karsten, Schw. 65. 387; Guettier, Mon. industr. 1848. Nr. 1158; Bischoff, Das Kupfer S. 232); nur die Legierungen  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  und  $\text{Cu}_4\text{Sn}$ , deren Erstarrungspunkt zwischen dem S. des Sb und dem Sied. des Cd liegt, erstarren homogen; alle anderen zerfallen in Sn-reichere, leichter schmelzbare und Sn-ärmere, rascher erstarrende (Riche, C. r. 67. 1138); sind nicht oder nur undeutlich krystallin.; das  $\text{CuSn}$  bildet grosse, stahlgraue, harte Blätter, ist brüchig, S. bei ca.  $400^\circ$  (Rieffel, C. r. 37. 450), blätterig-körnig (Mallet, D. 85. 378); lässt sich zu bläulichen, krystallin. Körnern zerstoßen (Riche l. c.); über zufällig entstandene sechsseitige Säulen, die schwierig spaltbar, gelblich, grünlichweiss, glänzend, duktil waren, siehe Miller (Phil. Mag. 6. 107) und Roth (P. A. 36. 478). Bei einem Cu-Gehalt von 99 bis 90% sind die Legierungen kupferroth bis rothgelb, mit 88% orangegelb, mit 85% gelb, mit 80% gelblichweiss, mit 80 bis 50% weiss, mit 50 bis 35% grauweiss, mit noch weniger Cu wieder weiss, dem Sn ähnlich (Bischoff). Das SG. nimmt mit wachsendem Cu-Gehalte bis  $\text{Cu}_2\text{Sn}$  allmählich zu, steigt dann rasch bis  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , wird sodann geringer, nimmt von  $\text{Cu}_5\text{Sn}$  wieder langsam zu (Riche, C. r. 67. 1138; 69. 343, 985; 70. 85). Ueber Einfluss der Bearbeitung siehe unten.

Tabelle über SG. nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] 17. 114):

$\text{Cu}_{25}\text{Sn}$	8,820	$\text{Cu}_5\text{Sn}$	8,965	$\text{CuSn}$	7,992
$\text{Cu}_{20}\text{Sn}$	8,793	$\text{Cu}_4\text{Sn}$	8,948	$\text{CuSn}_2$	7,738
$\text{Cu}_{15}\text{Sn}$	8,825	$\text{Cu}_3\text{Sn}$	8,954	$\text{CuSn}_3$	7,706
$\text{Cu}_{10}\text{Sn}$	8,832	$\text{Cu}_2\text{Sn}$	8,533	$\text{CuSn}_4$	7,558
				$\text{CuSn}_5$	7,517

nach Crookewitt (J. 1847/48. 394):

$\text{Cu}_2\text{Sn}$	8,512	$\text{CuSn}$	8,072	$\text{Cu}_2\text{Sn}_5$	7,652
------------------------	-------	---------------	-------	--------------------------	-------



SG. nach Riche (l. c.):

$\text{Cu}_{15}\text{Sn}$	8,84	$\text{Cu}_6\text{Sn}$	8,65	$\text{Cu}_2\text{Sn}$	8,15	$\text{CuSn}_3$	7,44
$\text{Cu}_{10}\text{Sn}$	8,87	$\text{Cu}_5\text{Sn}$	8,62	$\text{Cu}_3\text{Sn}_2$	8,06	$\text{CuSn}_4$	7,31
$\text{Cu}_8\text{Sn}$	8,84	$\text{Cu}_4\text{Sn}$	8,77	$\text{CuSn}$	7,90	$\text{CuSn}_5$	7,28
$\text{Cu}_7\text{Sn}$	8,72	$\text{Cu}_3\text{Sn}$	8,91	$\text{CuSn}_2$	7,83		

Durch Ablöschen werden die Bronzen dichter und weicher; beim nachherigen Anwärmen vermindert sich das SG.; durch Stoss und Schlag vergrößert es sich bedeutend (Riche l. c.); Sn-reichere Bronzen mit 18 bis 22% Sn erlangen durch Glühen und Abschrecken ein höheres SG., durch Glühen und langsames Abkühlen geht es herab, aber nicht bis zum ursprünglichen SG.; beim mechanischen Bearbeiten verhalten sie sich umgekehrt wie Stahl; Sn-ärmere Legierungen erhöhen ihr SG. weder durch Abschrecken, noch durch Ablassen (Riche, A. ch. [4] 30. 351). Die Dehnbarkeit vermindert sich im Allgemeinen mit abnehmendem Cu-Gehalte; Cu mit sehr wenig Sn wird beim Schmieden in der Kälte hart und spröde, so dass es ausgeglüht werden muss. Legierungen mit mehr Cu bis etwa 85% sind zähe, hämmerbar, gut polirbar, solche mit 85 bis 75% härter, spröder, minder gut zu feilen (Guettier), Legierungen mit 18,5 bis 21,5% Sn sind nach Riche bei gewöhnlicher T. spröde wie Glas, bei 300 bis 350° geschmeidiger, in Rothglut hämmerbar wie Schmiedeeisen oder Al-Bronze; auch gut walzbar. Vergl. über Eigenschaften der Bronzen die Tabelle von Mallet (D. 85. 378).

Bronzen für besondere Zwecke. Kanonenmetall mit etwa 89 bis 91% Cu, Rest Sn; die Saigerung beim Erstarren der Geschützbronze erfolgt derart, dass in dem in der Achse des Rohres liegenden Theile sich krystallin. weisse Körner mit 11,2 bis 14,5% Sn abscheiden, dabei sind die äusseren Schichten des Rohres mit 9,28 bis 9,68% Sn reicher an diesem, als die inneren mit 8,73 bis 9,05%; der Bestimmung des SG. verschiedener Theile zufolge erhöht der sogen. todte Kopf entgegen der gewöhnlichen Annahme die Dichtigkeit des Rohres nicht (Riche, A. ch. [4] 30. 351). Medaillenbronze enthält 88 bis 92% Cu, wozu 2 bis 3% Zn, auch etwas Pb, der Rest Sn gesetzt werden können (d'Arcet, Chaudet und de Puymourin, Rapp. sur les procédés pour la fabric. des medailles. Paris 1824). Nach Guettier (l. c.) eignen sich am besten Bronzen mit 98 bis 99%, nach Riche (l. c.) solche mit 96 bis 97% Cu. Spiegelmetall mit 66 bis 88%, Rest Sn; durch Zusatz von etwas As werden auch andere Bronzen brauchbar (Little). Glockenmetall mit 78 bis 80% Cu, Rest Sn. Maschinenbronze mit 75 bis 98% Cu, Rest Sn mit beträchtlichen Abweichungen unter einander; vielfach auch durch Cu, Sn und Zn, Cu, Sn und Sb ersetzt; vergl. Volk (D. 197. 378). Analysen vorstehender, sowie antiker Bronzen vergl. Gmelin 3. 718. Die Hartbronze von Uchatius (Stahlbronze) ist in Metallformen (Koquillen) gegossene sehr homogene Bronze und erlangt kalt gewalzt Festigkeit, Elasticität und Härte des Stahls. Phosphorbronze besteht aus 90 Cu, 9 Sn und 0,5 bis 0,75 P. Letzterer wird in Form von Phosphorzinn oder Phosphorkupfer eingeführt, bewirkt Reduktion der in jeder Bronze gelösten Oxyde und erhöht die Homogenität der Legierung. Bei mehr als 0,5% P wird der Farbenton wärmer und die Legierung erlangt technisch sehr werthvolle Eigenschaften.

**Cu, Sn und Sb.** Lagermetall. Zur Darstellung wird zum geschmolzenen Cu das Sb, sodann der dritte bis vierte Theil des Sn, nach gutem Durchrühren der Rest des Sn zugesetzt (Karmarsch, D. 130. 41); die Zusammensetzung schwankt zwischen 2 und 21,4% Cu, 70,73 bis 90% Sn und 7,14 bis 19,51% Sb; Bronzen mit 1 bis 2% Sb sind als Legierungen für Dampfpfeifen und Ventilkugeln im Gebrauch.

**Cu, Sn und Bi.** Metall d'Alger, mit 2,4 Cu, 97 Sn, 0,6 Bi; weiss, politurfähig, hart, luftbeständig, volltönend, zu Tischglocken (Kästner bei Bischoff, Das Kupfer S. 312).

**Cu, Sn, Sb und Bi.** Das zu Gefässen verwendete Pewter mit 2 bis 8 Thln. Cu, 100 Thln. Sn, 8 Thln. Sb, 2 Thln. Bi (Bolley); Engström's Tutania mit 4 Thln. Cu, 100 Thln. Sn, 8 Thln. Sb, 1 Thl. Bi (Bischoff l. c.).

**Siliciumbronze** von Lazare Weiller enthält 99,94 Cu, 0,03 Sn, 0,02 Si, Spur Fe; der Telephondraht 97,12 Cu, 1,40 Sn, 0,05 Si, 1,62 Zn, Spur Fe (Hampe, Ch. Z. 12. 893).

**Cu und Zn.** Messing, Tombak. Zur Darstellung wird das Zn in geschmolzenes Cu eingetragen, wobei kleine Explosionen und ein Herumschleudern der Masse erfolgt (Berzelius; Vogel, J. pr. 6. 344); das Zn soll bis nahe auf seinen S. erh. in Portionen dem möglichst abgekühlten, flüss. Cu zugesetzt werden (Guettier, Mon. industr. 1848. Nr. 1261); nach Bischoff (l. c.) soll Zn zu unterst in den verschliessbaren Tiegel, hierauf mit Kohle gemischt das zerkleinerte Cu gebracht und im Windofen erh. werden; es verbrennt stets Zn, bis ca. 3%. Glühendes Cu verwandelt sich im Zn-Dampf in Messing ohne Formänderung. Bei der Vereinigung erfolgt Kontraktion, das Maximum bei  $\text{Cu}_3\text{Zn}_3$  und  $\text{CuZn}_2$  (Riche, A. ch. [4] 30. 351). Durch Kochen von mit  $\text{HNO}_3$  gereinigtem Cu-Draht mit HCl, weinsaurem Kali und einem Gemisch von 1 Thl. Zn und 12 Thln. Hg (Gilb. 49. 301) bildet sich oberflächlich Messing. Die Legierungen mit 97 bis 27% Cu kryst. beim Abgiessen des flüss. gebliebenen vom theilweise erstarrten Metalle regulär; Kryst. und flüss. Gebliebenes haben gleiche Zusammensetzung; besonders gut kryst. die Legirung mit 94 bis 95% Cu; bei 43 bis 58% Cu tritt Bildung von zu Fasern an einander gereihten Octaëdern ein, am deutlichsten bei 50% Cu; Zn-reichere Legierungen kryst. schwierig (Storer, J. 1860. 192); ein zufällig entstandenes kryst. Messing entsprach  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  (Bauer, B. 1871. 449). Die Farbe geht von Roth in Gelb und Weiss über; bei 16,6 bis 25%, auch bei 50% Zn gelb (Hoffmann und Karsten; Bischoff, Das Kupfer, S. 153). Der S. sinkt mit wachsendem Zn-Gehalt; er liegt bei 25% Zn bei 921°, bei 50% Zn bei 912° (Daniell). Das SG. ist von:  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  8,673,  $\text{Cu}_4\text{Zn}$  8,650,  $\text{Cu}_5\text{Zn}$  8,576,  $\text{Cu}_6\text{Zn}$  8,488,  $\text{CuZn}$  7,808,  $\text{CuZn}_2$  7,859,  $\text{CuZn}_3$  7,736,  $\text{CuZn}_4$  7,445,  $\text{CuZn}_5$  7,442 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] 17. 114);  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  8,392,  $\text{Cu}_4\text{Zn}_2$  8,224,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_3$  7,939 (Crookewitt, J. 1847/48. 394);  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  8,171,  $\text{CuZn}_2$  8,048 (Riche l. c.). Durch mechanische Bearbeitung wird das SG. erhöht; durch Abschrecken, besonders durch Anlassen wieder theilweise vermindert (Riche l. c.); bei Gussstücken nimmt es gegen innen zu beträchtlich ab; die Abnahme beträgt bis 4%, einmal sogar 6%; schwankt in starkem Draht oder Blech um weniger als 1% (Hennig, P. A. [2] 27. 321). Die Duktilität des Cu wird durch sehr wenig Zn in der Kälte nicht ver-



ändert, in der Wärme beim Schmieden dagegen erheblich; bei 0,6% Zn erhält Cu dabei Kantenrisse, muss zur Bearbeitung oft ausgeglüht werden (Karsten). Hämmerbarkeit, Streckbarkeit, Weiche, Feinheit des Kornes nehmen mit wachsendem Cu-Gehalte zu, Legierungen aus gleichen Theilen zeigen sie nur wenig, bei steigendem Zn-Gehalte nehmen sie wieder zu (Guettier l. c.); am duktilsten sind die Legierungen mit 84,5 und 71,5% Cu, am sprödesten die mit 23 und 29,5% Cu (Karsten); durch Zusatz kleiner Mengen von Fe werden sie zäher und härter (Dick, D. 250, 30); die Legierungen  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{CuZn}_3$  sind spröde (Riche l. c.). Die Tn., bei denen Messing aus 67% Cu und 33% Zn gegläht wird, sind von auffallendem Einfluss auf dessen Festigkeit; nach dem Glühen bei T. zeigt es

	nichtegl.	540	585	620	700	730	860	930°
Bruchbelastung	62	32	31,7	30,0	29,3	30,0	27,6	26,5 kg
Ausdehnung	3,8	55	57,3	60,8	64,8	62,0	59,0	56,5%

(Charpy, C. r. 116. 1131). Alle Legierungen mit nicht mehr als 50% Zn zeigen in der galvanischen Kette und Säuren gegenüber die Eigenschaften des Cu, fällen dieses aus seinen Lsgn. nicht; mit mehr als 50% zersetzen sie Cu-Salze, sind auch in Säuren, die auf Cu allein nicht wirken, vollständig lösl. (Karsten). Ueber die Wirkung von HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  verschiedener Konzentration vergl. auch Calvert und Johnson (Soc. [2] 4. 435). Bezüglich der elektromotorischen Kraft zeigen die Legierungen keine Gesetzmässigkeiten (Trowbridge und Stevens, Phil. Mag. [5] 16. 435). Beim Erhitzen wird aus Messing mehr Zn verflüchtigt, als aus Ni-haltigem Messing (Harlam, Ch. N. 51. 123). Durch Rüböl nicht, durch Robbenthran wenig, durch Olivenöl am stärksten angreifbar (Rodwell, Ch. Soc. Ind. 5. 362). Ueber Eigenschaften der Cu-Zn-Legierungen vergl. auch die Tabelle von Mallet (D. 85. 378).

Legierungen für besondere Zwecke: 1. mit 80% und darüber Cu: Pinchbeak, höchst geschmeidig, dunkelgoldgelb, luftbeständig; für Achsenlager geeignet (Bischoff l. c.; Verh. des niederöstr. Gew.-Ver. 1859). Oreide, dem 14karätigen Au sehr ähnlich (Bischoff); auch Mannheimer oder Similor-Gold; Talmigold ist eine mit Au plattirte Kupferzinklegierung (Sauerwein, D. 170. 154). Tombak, auch unechtes Blattgold, Bronzepulver. — 2. Mit 80 bis 50% Cu: Messing mit 73 bis 66% Cu; SG. 7,8 bis 8,5; in der Kälte sehr dehnbar, in Glühhitze spröde. Yellow Metal oder schmiedbares Messing; bei einem Cu-Gehalte von 58,33 bis 61,54% ist jede Legierung in der Hitze schmiedbar (Kessler, D. 156. 141); stark glänzend, Farbe zwischen Tombak und Messing, von feinem, dichtem Gefüge, grosser Festigkeit; SG. 8,44 bei 10° (Elsner, D. 113. 434). Messingschlagloth, Cu-Gehalt von 33,33 bis 61,25%. Nach Appelbaum (D. 153. 421) eignet sich das Gemisch von 57,94% Cu und Rest Zn, nach Volk (D. 197. 378) das von 53,3% Cu und Rest Zn am besten. Bathmetall mit 55% Cu, Rest Zn; licht blassgelb, fast weiss (Forbes, Ch. G. 1854. 353). Deltametall mit 54,22 bis 55,94% Cu, 40,07 bis 42,25% Zn, ausserdem Pb, Mn, Fe, Spuren bis 0,16 Ni, Spuren bis 0,013 P (Hampe, Ch. Z. 12. 893). — 3. Mit weniger als 50% Cu, das sogen. Weissmessing.

**Cu, Sn und Zn.** Um so hämmerbarer, leichter zu drehen und

feilen, je höher der Cu-Gehalt; bei weniger als 60% Cu weiss, hart und spröde (die Legirung von 50 Cu, 25 Sn und 25 Zn ist zerbrechlicher als Glas); Bronzen mit nur 75% Cu werden durch Zusatz von Zn viel verwendbarer. Bei 84 Cu, 5 Sn, 11 Zn und 83 Cu, 5 Sn, 12 Zn orangeroth; bei 81 Cu, 4 Sn, 15 Zn und 78 Cu, 4 Sn, 18 Zn orangegelb; bei 73 Cu, 4 Sn, 23 Zn noch heller; bei 70 Cu, 3 Sn, 27 Zn hellgelb (Guettier l. c.). Ueber Eigenschaften vergl. Marggraf (Dumas, Angew. Ch. 2. 56; Bischoff, Das Kupfer, S. 217).

**Cu, Sb, Sn und Zn**, weisses, sehr sprödes Metall zu Gusswaaren (Bischoff). Das Duranametall der Dürener Werke von Hupertz und Harkort besteht aus Cu 64,78, Zn 29,50, Sb und Sn 2,22, Fe 1,71, Al 1,70, hat SG. 8,077 bei 16°, besitzt grosse Festigkeit und Schmiedbarkeit; findet besonders in der Torpedo-Werkstätte zu Friedrichsort Verwendung (von Knorre, Z. angew. Ch. 1894. 238).

**Cu, Bi, Sn und Zn**. Sehr weiss, hart und klingend; zur Verzinnung des Fe eignet sich die Legirung aus 5,1 Cu, 7,7 Bi, 76,9 Sn und 10,3 Zn (Bischoff l. c.)

**Cu und Cd**. Hell gelbweiss, sehr spröde, feinkörnig-schuppig; entspricht ungefähr  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ; das Cd verdampft in der Schmelz-T. des Cu vollständig, macht es schon in kleiner Menge spröde (Stromeyer).

**Cu und Pb**. Nur bei raschem Abkühlen der in starker Rothglut zusammengeschmolzenen Metalle bildet sich eine Legirung, sonst erfolgt Trennung in zwei verschiedene Gemische; röthlichgrau, wenig dehnbar, auch spröde; beim schwachen Erhitzen saigert eine Pb-reichere, leichter schmelzbare Legirung aus. Für Bleche und Tafeln ist eine Legirung aus gleichen Theilen, als Hartloth für Cu eine Legirung von 83,4 Cu und 16,6 Pb empfehlenswerth (Guettier, Mon. industr. 1848. 1261). Kleine Mengen Pb vermindern in der Kälte wie Wärme die Duktilität des Cu; bei 0,1% Pb ist Cu zu gewöhnlichen Zwecken noch brauchbar, für dünne Bleche und Drähte nicht; bei 0,3% Pb ist es besser noch kalt als warm zu bearbeiten, zeigt dabei Kantenrisse; bei 1,0% ist es unbrauchbar (Karsten).

**Cu, Sb und Pb**. Eine Legirung aus 22,23 Cu, 27,77 Sb und 50 Pb ist ein besseres Letternmetall als das gewöhnliche (Lassaigne, J. Ch. méd. 18. 73); als Lagermetall wird eine Legirung aus 8 Cu, 12 Sb und 80 Pb empfohlen (Deutsche Gewerbeztg. 1861. 38).

**Cu, Sn und Pb**. Legirungen dieser Art finden sich in den antiken Bronzen, zu Münzen, Geräthschaften, Waffen u. a. m. verarbeitet; über Analysen vergl. Gmelin (3. 725).

**Cu, Sb, Sn und Pb**. Für starker Reibung ausgesetzte Eisenbahnbetriebsgegenstände wird die Legirung von 20 Cu, 0,5 Sb, 4 Sn und 0,25 Pb empfohlen (D. 113. 463); als Letternmetall für grössere Schrift 1,7 Cu, 19,5 Sb, 9,1 Sn und 69,2 Pb (Varrentrapp, J. 1865. 770).

**Cu, Zn und Pb** wird, zu Schiffsnägeln verwendet, vom Seewasser bald zerfressen (Percy, G. 1850. 1).

**Cu, Sn, Zn und Pb**. Als Statuenbronze von sehr wechselnder Zusammensetzung; Cu von 62,62 bis 91,40%, Sn von 1,70 bis 17,6%, Zn von 0,49 bis 24,64%, Pb von 0,10 bis 9,0%.

Das indische Bidery-Metall wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 16 Cu, 2 Sn und 4 Pb und Zusatz von 3 Thln. dieser Legirung zu 16 Zn (Wilkins, A. Phil. 2. 471).



## Silber.

Ag; AG. 107,66; MG. unbekannt. W. 1, vielleicht 2.

Geschichtliches. Gehört zu den am frühesten bekannten Metallen; schon von Moses erwähnt. Der griechische Name *ἄργυρος* weist auf seine Farbe, *ἄργος* = weiss, hin (vergl. Kopp, Gesch. 4. 198).

Vorkommen. Sehr verbreitet als gediegenes Ag, vorzüglich auf Gängen in den älteren Formationen in Sachsen, am Harz, in Böhmen, Ungarn, Frankreich, Spanien, England, in den seiner Zeit hochberühmten Gruben von Kongsberg in Norwegen, in Schweden, am Ural, in Nordamerika, Mexiko, neuester Zeit auch in Afrika, am französischen Congo gefunden (Janettaz, C. r. 112. 446). Bezüglich der Menge des produzierten Ag übertrifft Nordamerika alle anderen Länder bei weitem; vergl. Blömeke (B. H. Z. 48. 6). Als AgCl Hornsilber, AgBr Bromsilber, 3AgCl.2AgBr Embolit, AgJ Jodsilber, Ag<sub>2</sub>S Silberglanz, Ag<sub>2</sub>Se Selensilber gewöhnlich Pb-haltig, Aguilarit von annähernd der Formel 5Ag<sub>2</sub>S.4Ag<sub>2</sub>Se + Ag<sub>2</sub> (Genth, Sill. [3] 44. 381), Ag<sub>2</sub>Te Petzit, Ag<sub>3</sub>As Huntolith (Wurtz, Z. Kryst. 3. 599), vielleicht auch sogen. Arsensilber, Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>.Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> Xanthokon, Ag<sub>3</sub>Sb Diskrasit, Ag<sub>3</sub>Sb (?) Animikit (Wurtz l. c.), 6Ag<sub>2</sub>S.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Melanglanz, 3Ag<sub>2</sub>S.(As.Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Rothgültigerz, Ag<sub>2</sub>S.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Miargyrit, Wismuthsilber, Ag<sub>2</sub>S.Cu<sub>2</sub>S Stromeyerit, Ag<sub>2</sub>S.2Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Sternbergit, (Ag<sub>2</sub>.Pb)<sub>2</sub>S.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Schilfgläserz, 9(Ag<sub>2</sub>.Cu)<sub>2</sub>S.(As.Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Polybasit, Ag<sub>6</sub>Hg, auch AgHg<sub>2</sub> und AgHg<sub>3</sub>, Amalgam, Ag<sub>2</sub>Se + MoSe<sub>3</sub> Silberphyllinglanz, Ag<sub>2</sub>Te.Au<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Schrifterz. In vielen Zinkblenden, Bleiglanzen, im Clausthalit, im Blättertellur, Kupferglanz, Kupferkies, in Fahlerzen, in gediegenem Au. Im Meerwasser (Proust, J. Phys. 1787 und 1799); in 100 l Meerwasser ist 0,001 g enthalten (Malaguti, Durocher und Sarzeaud, A. ch. [3] 28. 129); in Fucus serratus und ceramoides (Malaguti, Durocher und Sarzeaud); im Seesalz und daraus dargestellter HCl und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Field, Chem. Gaz. 1857. 93); auf den Cu-Beschlägen von Seeschiffen (Field l. c.; Bleekrode, P. A. 102. 478; Tuld und Piesse, Ch. C. 1858. 189); in Pocillopora alaicornis (Forchhammer, Om Sövandets Bestanddele, Kopenhagen 1859. 11); in der Asche von Landpflanzen, in Blutasche, im Steinsalz, wahrscheinlich auch in Steinkohlen (Malaguti, Durocher und Sarzeaud l. c.);

in den vulkanischen Aschen des Cotopaxi (Mallet, Proc. R. Soc. 42. 1); in den Aschen des Tunguragua in Ecuador in 107200 Thln. 1 Thl. Ag (Mallet l. c. 47. 277); in der Sonnen-Atm. durch die Koïnzidenz der Linien  $\lambda = 4476,2, 4668, 4874,3$  nachgewiesen (Hutchins und Holden, Phil. Mag. [5] 24. 325).

Gewinnung. Die üblichen Methoden sind: 1. Darstellung von Ag-haltigem Pb und darauf folgende Trennung der beiden Metalle. — 2. Lsg. von Ag in Hg, Trennung des Amalgams von den übrigen Bestandtheilen der Erze und Zerlegung des Amalgams. — 3. Extraktion von Ag aus passend vorbereiteten Erzen auf nassem Wege. — 4. Feinbrennen des Ag.

1. Darstellung von Ag-haltigem Pb. Aus Ag-haltigem Bleiglanz, mit das wichtigste Vorkommen für die Gewinnung von Ag im Grossen, wird durch die beim Pb besprochenen Methoden Ag-haltiges Pb, sogen. Werkblei, gewonnen. Bei der Verhüttung eigentlicher Ag-Erze, gediegen Ag und der verschiedenen S-Verbindungen wird zuerst durch Schmelzen unter Zusatz von Eisenkies oder anderen Sulfiden ein Ag-haltiger Stein, d. i. ein Gemenge von Sulfiden, dargestellt und dieser nach mehrmaligem Rösten durch gutes Durchrühren mit geschmolzenem Pb, sogen. Eintränkarbeit, in Folge Zersetzung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch Pb entsilbert, dabei Ag-haltiges Pb gewonnen. Aus Ag-haltigem Cu wird durch Zusammenschmelzen mit dem  $3\frac{1}{3}$ -fachen Gewichte Pb, entsprechend 1 Cu auf 1 Pb, und rasches Abkühlen eine homogene, röthlichgraue Legirung erhalten, die nur bis zum Glühen erh. das leichter schmelzende Ag und wenig Cu enthaltende Pb aussaigern lässt, während der festbleibende Theil, die sogen. Kienstöcke, eine Legirung von Cu und Pb darstellt. Die Details des Saigerprozesses, früher des einzigen hüttenmännischen Prozesses zur Trennung von Ag und Cu, siehe bei Karsten (A. B. 1824. 39). Das nach einem der erwähnten Prozesse gewonnene Ag-haltige Pb kann auf Ag verarbeitet werden:

a) Durch die Treibarbeit, bei welcher durch die Einwirkung eines oxydirenden Luftstromes das auf einem mit abhebbarer Haube versehenen Herde von Kalkmergel eingeschmolzene Metall in leicht schmelzbares  $\text{PbO}$ , Bleiglätte, die aus dem Herde abfließt, und zurückbleibendes nahezu reines Ag getrennt wird. Das Ende des Abtreibens ist kenntlich an dem wiederholten Ueberlaufen des auf dem Herde befindlichen Regulus mit durch die Bildung der letzten Theile  $\text{PbO}$  hervorgerufenen Farben, worauf die Bewegung aufhört und das Ag mit seiner eigenthümlichen hellen Farbe und seinem starken Glanze erscheint, sogen. Silberblick; das so gewonnene Ag wird auch Blicksilber genannt. Wegen der damit verbundenen Verluste an Ag wird die Trennung des Ag und Pb im Herde nicht vollständig ausgeführt, was durch etwas längeres Verweilen auf dem Treibherde möglich wäre, sondern das Blicksilber nach Abstellen des Gebläses und Löschen des Feuers durch Aufgiessen von heissem  $\text{H}_2\text{O}$  zum Erstarren gebracht und durch das sogen. Feinbrennen (siehe unten) vollständig gereinigt. Das mit dem Namen Abzug, Abstrich, Herde, Scheideglätte, Glätte bezeichnete  $\text{PbO}$  verschiedener Reinheit wird theils in dem gleichen Prozesse wieder benutzt oder durch Reduktion und Raffiniren auf Pb verarbeitet. Bei weniger als 0,12% Ag im Pb ist das Abtreiben nicht mehr rentabel.



der Verlust an Ag beträgt 0,5 bis 0,75% des auf den Herd gebrachten Ag, der an Pb ca. 8%, meistens in Folge von Verflüchtigung.

b) Durch das Pattinsoniren. Pb mit einem Ag-Gehalte unter 0,12% kann durch fraktionirte Krystallisation so weit mit Ag angereichert werden, dass das Abtreiben rentabel wird. Ag und Pb kryst. als isomorphe Metalle in jedem Verhältnisse mit einander; trotz des S. des Ag von 1040° gegenüber dem des Pb von 330° bestehen die aus einer Pb-Ag-Masse durch Erstarren sich zuerst ausscheidenden Kryst. aus nahezu reinem Pb, die später erstarrenden aus Ag-reicherem Pb; bei Ag-armem Pb kann das Auskrystallisiren bis auf sieben Achtel der ganzen Masse, bei Ag-reicherem Pb nur bis ein Drittel getrieben werden; über 2,25% Ag lassen sich im Pb nicht ansammeln (Reich, Jahrb. f. d. sächs. B.- u. H.-Mann 1862. 185); die Entsilberung soll bis auf den sechzehnten bis siebzehnten Theil des ursprünglichen Gehaltes, d. i. von 0,0001666% bis auf 0,00001% möglich sein. Bezüglich der Details muss auf die Spezialwerke über Metallurgie verwiesen werden; vergl. auch Le Play (A. Min. [3] 10; J. pr. 10. 321), Phillips, B. H. Z. 1859. Nr. 47; 1862. 297), Baker (D. 142. 281), Reich (J. pr. 62. 335), Streng (B. H. Z. 1859), Otero (B. H. Z. 1860. Nr. 14), Heeren (Mitth. des hannöverschen Gew.-Ver. 1862. Heft 1, 2), Roswag und Geary (Ch. C. 1878. 367).

c) Durch Entsilbern mit Zn. Beim Zusammenschmelzen von Ag-haltigem Pb mit Zn geht das Ag an das Zn und steigt beim ruhigen Abkühlen der geschmolzenen Masse an die Oberfläche, das darunter befindliche Pb wird fast vollständig Ag-frei; die Menge des erforderlichen Zn schwankt mit dem Ag-Gehalte von 1 bis über 5%; das zuerst erstarrende Ag-haltige Zn wird vom Pb abgehoben, die beiden Metalle durch Dest. von einander getrennt und das rückständige Ag nach Zusatz von Pb abgetrieben oder das Zn durch Ueberleiten von Wasserdampf in Glühhitze in ZnO übergeführt und durch Abschlämmen getrennt. Die Bildung einer schaumigen, ZnO und PbO enthaltenden Masse, die die Trennung der beiden Legirungen sehr erschwert, sowie die Schwierigkeit der Reinigung des Zn-haltigen Pb haben diese von Karsten gefundene, von Parkes zuerst praktisch ausgeführte Methode bis jetzt in der Anwendung sehr beeinträchtigt. Vergl. über dieselbe Karsten und Lange (Karst. Arch. 25. 192; B. H. Z. 1852. Nr. 49. 51), Parkes (D. 119. 466; 123. 310), Gurlt (B. H. Z. 1852. Nr. 1), Kast (l. c. 1853. 835), Montefiori-Levy (l. c. 1855. Nr. 7; J. pr. 62. 257), Balback (Ch. C. 1865. 416), Blagden (D. 186. 474), Gruner (A. Min. [6] 13. 325), Bergholz (D. 193. 226), Flack und Guillem (D. 225. 67). Ueber Gewinnung Ag-haltiger Oxyde, Behandlung derselben mit einem Gemische von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , wodurch CuO und Zn gelöst, Ag-haltiges PbO zurückbleibt, vergl. Schnabel (D. 228. 186). Nach Lunge (Die columbische Weltausstellung in Chicago, Z. angew. Ch. 1894. 37) wird nach einem neuen Verfahren von Rössler-Edelmann Ag-haltiges Pb unter Zusatz einer Legirung von Ni mit 0,5% Al in einer Operation bis auf 0,0004% Ag entsilbert, die Ag-haltige Legirung enthält 20 bis 40% Ag, 3 bis 4% Pb, 1,5 bis 2% Cu, 54 bis 76,5% Zn neben wenig As, Sb, Al und Fe, wird elektrolytisch auf sehr reines Zn, der Reichschlamm mit 74 bis 80% Ag und 10 bis 12% Pb ohne Cupellation auf Feinsilber verarbeitet.

2. Gewinnung und Verarbeitung von Silberamalgam. Das Amalgamationsverfahren für Ag wurde von Bartolomeo de Medina in Mexiko 1557 erfunden, sodann in Peru von Hernandez de Velasco eingeführt, erst Ende des 17. Jahrh. in Europa bekannt und mit wesentlichen Modifikationen zuerst auf ungarischen, später den Freiburger Hütten eingeführt (vergl. die speziellen Werke über Metallurgie, besonders Winkler, Die europäische Amalgamation. Freiberg 1848). Da die meisten Ag-Erze überwiegend Ag-Verbindungen, vor allem Sulfide enthalten, so erfolgt die Auflösung des Ag beim Durcharbeiten der verkleinerten Erze direkt mit Hg nicht vollständig; der Prozess muss vielmehr in folgende Operationen zerlegt werden:

a) Bildung von AgCl: nach dem europäischen Verfahren durch Rösten bei Gegenwart von  $\text{Cu}_2\text{S}$  oder  $\text{FeS}_2$  mit NaCl (von Born entdeckt), wobei die Sulfate von Cu und Fe entstehen, die sich in höheren Tn. mit NaCl zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ , Cl und Oxyden von Cu und Fe umsetzen; das frei werdende Cl verbindet sich sowohl mit metallischem Ag, wie auch mit dem Ag des  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; nach dem amerikanischen Verfahren werden die feuchten Erze mit NaCl und dem sogen. Magistral, d. i. geröstetem Kupfer- und Eisenkies, die zum Theil wenigstens aus Sulfaten bestehen, gemengt, dabei zunächst  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und aus diesen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  nach:  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2\text{AgCl} + 2\text{FeCl}_3 + \text{S}$  schliesslich AgCl erhalten.

b) Zersetzung des AgCl wird nach dem europäischen Verfahren durch Einwirkung von metallischem Fe, nach dem amerikanischen durch Hg eingeleitet; im ersten Falle bildet sich  $\text{FeCl}_2$ , im letzteren  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  neben metallischem Ag.

c) Auflösung des metallischen Ag. Diese erfolgt nach dem europäischen Verfahren in rotirenden Fässern, in denen zuvor die Abscheidung des Ag durch Fe vor sich gegangen ist, durch weiteres Rotiren nach Zusatz von Hg; nach dem amerikanischen Verfahren gleichzeitig mit der Zersetzung des AgCl, indem das Gemenge von Erz, NaCl und Magistral mit Hg monatelang von Maulthierren durchgetreten wird. Durch Schlämmen mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird das Amalgam von den Erzurückständen getrennt, das Amalgam vom überschüssigen, nur wenig Ag enthaltenden Hg getrennt, und das feste Amalgam durch

d) Destillation vom Ag getrennt; das rückständige, poröse Ag wird in Graphittiegeln unter einer Kohlendecke feingebrannt oder mit Pb abgetrieben.

Früher fand das Amalgamiren auch auf den Kupferstein (im Mansfeldischen) Anwendung, ist jetzt aber durch die Extraktionsverfahren verdrängt worden; in Schmöllnitz in Ungarn, Cziklowa im Banat, Offenbanya in Siebenbürgen wird Ag-haltiges Schwarzkupfer durch Amalgamation aufgearbeitet. Ueber das Amalgamiren vergl. noch: Boussingault (A. ch. 51. 337), Malaguti und Durocher (A. Min. [4] 17. 3, 245, 461), Fuchs (A. W. 1850. 2. Abth. 270), Karsten (Karst. Arch. 25. 174), Poumarède (C. r. 57. 94), Lemuhot (A. Min. [5] 13. 447), Rivot (l. c. [6] 18. 1), Philipps (The mining and metallurgy of gold and silver. London 1867). Ueber die Verwendung von 1 bis 2% Natriumamalgam zur rascheren und vollständigeren Extraktion des Ag vergl. Crookes (D. 177. 476), Wurtz (Sill. [2] 41. 216), Silliman (Ch. N. 14. 170). Ueber Modifikationen des Verfahrens siehe Hague (Am. Chemist.



3. 98), Fonseca (D. 208. 396), Prime (Am. Chemist 4. 87), Krönke (D. 226. 401), Segura (Ch. N. 36. 157), Laur (C. r. 95. 38), Eggleston (New-York Ac.-Ann. 3. 1); über die Theorie des Prozesses Rammelsberg (A. B. 1881. 79); über Zusammensetzung des Magistral und seinen Ersatz durch  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. Raimondi (D. 242. 217).

3. Verfahren auf nassem Wege. a) Methode von Augustin. Sie beruht auf der Löslichkeit des  $\text{AgCl}$  in  $\text{NaCl}$ -Lsg. und wird die thunlichst vollständige Ueberführung des  $\text{Ag}$  in  $\text{AgCl}$  durch Rösten mit  $\text{NaCl}$  erzielt; As und Sb enthaltende Erze, ebenso Ag-haltige Kupfersteine werden zuerst oxydirend geröstet, flüchtige Oxyde aus der Masse entfernt, diese sodann mit  $\text{NaCl}$  gemengt und gut geröstet, wobei das  $\text{NaCl}$  wohl auf das Ag. nicht aber auf die Oxyde von Cu, Fe u. s. w. wirkt; das gebildete  $\text{AgCl}$  wird mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. ausgelaugt, das Ag durch metallisches Cu gefüllt; vergl. Plattner (Röstprozesse S. 277, 284; auch B. H. Z. 1854. Nr. 16), Grützner (Die Augustinische Silberextraktion. Freiberg 1851), Lan (A. Min. [4] 20), Kotschubey (B. H. Z. 1856. Nr. 12), Marcus (B. H. Z. 1852. Nr. 1 bis 6). Für unreine Kupfersteine nicht anwendbar. Ueber eine Modifikation des Verfahrens, bei dem Ag-haltige Cu-Erze und Steine in rotirenden Fässern mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{CuCl}_2$  behandelt werden, vergl. Gurlt (B. H. Z. 1851. 692); über Röstung von Ag-Erzen mit Schwefelkies in Wasserdampf, Durchfeuchten der Masse mit  $\text{NaCl}$ - und  $\text{CuCl}_2$ -Lsg., schwaches Glühen und Extrahiren mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. vergl. Marcus (B. H. Z. 1856. Nr. 31). Ueber Gewinnung von Ag aus Kiesabbränden durch chlorirendes Rösten und Auslaugen des  $\text{AgCl}$  siehe Gibb (Ch. N. 31. 165), auch Lunge (l. c. 177). Zum Lösen des  $\text{AgCl}$  kann statt  $\text{NaCl}$  eine Lsg. von  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  dienen; durch  $\text{CaS}$  wird daraus  $\text{Ag}_2\text{S}$  gefällt, dieses geröstet und geschmolzen (Brunton, D. 222. 177); auch Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , sonstige Behandlung wie vorstehend (Patera, B. H. Z. 1852. Nr. 10; 1853. Nr. 18; 1855. Nr. 16; Eggleston, D. 252. 211, 515; 253. 505); der  $\text{NaCl}$ -Lsg. vom SG. 1,15 sollen 0,5 bis 20,0% Baryum- oder Calciumacetat, 1 bis 10% Oxalsäure und 0,5 bis 2,0% KCN zugesetzt werden (Bohm, E. P. 21221; Ch. Soc. Ind. 10. 936); zur Fällung der Lsg. des  $\text{AgCl}$  und anderer Chloride in  $\text{NaCl}$  wird nach dem Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Einblasen von Dampf  $\text{KJ}$  benützt, dadurch  $\text{AgJ}$  mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , etwas  $\text{Pb}$  und  $\text{Fe}$  abgeschieden, durch Behandlung mit  $\text{HCl}$  alles gelöst ausser  $\text{AgJ}$ , dieses durch  $\text{Zn}$  zersetzt und die entstehende  $\text{ZnJ}_2$ -Lsg. statt  $\text{KJ}$  zu folgenden Fällungen benutzt (Claudet, D. 198. 306; Philipps, Ch. N. 22. 184). Für Cu-haltige Laugen empfiehlt Stahl (B. H. Z. 51. 443) statt der Fällung mit Jodiden mit soviel Bandeisen zu versetzen, dass der vierte Theil des Cu ausfällt, das Ag-reiche Cementkupfer durch Elektrolyse weiter zu verarbeiten und den Rest des Cu als Ag-armes Cementkupfer auszuschcheiden und wie gewöhnlich aufzuarbeiten.

b) Methode von Ziervogel. Kupfersteine werden gemahlen und durch Vorrösten bei 400 bis 450° von S theilweise befreit, andererseits entstehen Oxyde und Sulfate; nach Zusatz von Braunkohle wird weiter bei Luftabschluss zur Zerlegung des  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  schwach, sodann bei Luftzutritt stärker auf 500 bis 550° erh., wodurch die thunlichst vollständige Oxydation der Sulfide eingeleitet wird; das schliesslich folgende Todtrösten bei 750 bis 770° soll möglichst alle Sulfate mit Ausnahme des  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zerlegen. Da ein zu starkes Erhitzen Zerlegung

des  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und in Folge davon Verlust von Ag nach sich ziehen würde, so hält man die T. lieber etwas niedriger und lässt etwas  $\text{CuSO}_4$  unzersetzt. Durch Auslaugen des Röstgutes mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  neben etwas  $\text{CuSO}_4$  gelöst, das Ag durch Cu gefällt, die sobin fallende Cu-Lsg. mit Fe cementirt. Vergl. Ueber den Mansfelder Hüttenbetrieb im Jahre 1853 (B. H. Z. 1856. Nr. 22, 23), Notizen über den Mansfelder Hüttenprozess (l. c. 1861. Nr. 50), Steinbeck (Chem.-anal. Unters. über die Veränderungen des Mansfelder Kupfersteins beim Rösten. Inaug.-Diss. Halle 1862), Ueber die Anwendung der Ziervogel'schen Extraktion in Schemnitz (Oesterr. Z. f. B. H. W. 1857. Nr. 43).

c) Andere Methoden. Aus den Si-reichen Mineralien von Utah wird Ag durch Auskochen der zerkleinerten Massen mit NaCl, HCl und  $\text{MnO}_2$  nahezu vollständig gewonnen, indem mit HCl zuerst das PbO gelöst, dann durch Zusatz von HCl und  $\text{MnO}_2$  das Ag in Lsg. gebracht wird; darauf erfolgt Fällung des Ag durch Fe, Trennung desselben von Pb und Cu durch Cupellation (Guyard, Bl. [2] 25. 99). Ueber Behandlung von Erzen nur mit HCl vergl. Drouin und Bayeres de Torres (B. 1878. 1389), auch Cross und Wells (B. 1884. 293; Pat.); über Extraktion des Ag aus Cu-Niederschlag durch Anrühren desselben mit NaCl und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Trocknen, Rösten und Ausziehen des AgCl mit heisser Lsg. von NaCl Phillips (Ch. C. 1879. 352). Durch Glühen mit  $\text{Na}_2\text{S}_x$  eingeleitete Bildung von Sulfosalzen führt zur Entfernung von Te, As, Sb; der zur Bildung von Sulfaten geröstete Rückstand wird mit NaCl-Lsg. von 0,2 bis 0,3% Gehalt von Zn, Cu, Fe befreit, das ungelöst bleibende AgCl mit  $\text{MgCl}_2$  in Lsg. gebracht (de Vaureal, D. 248. 43; Pat.). Die  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -reichen Erze Bolivias werden mehrere Stunden mit siedender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Teigigwerden der Masse behandelt; beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  scheiden sich  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und Gangart ab, das in Lsg. gehende  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  wird mit Fe gefällt (Guyard, Bl. [2] 26. 6). Die Behandlung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme eignet sich auch zur Aufarbeitung von Schwarzkupfer, wobei Ag und Au mit As, Sb, Cu u. s. w. gemengt zurückbleiben; mit PbO gemengt werden sie auf Werkblei verschmolzen und dieses abgetrieben; auch zur Gewinnung des Ag aus den eisernen Scheidekesseln (Javorsky und Priwoznik, D. 217. 214). Ueber Gewinnung von Ag aus AgCl mittelst eines Ag-Zn-Paares siehe Leibius (Ch. N. 21. 253).

4. Feinbrennen des Silbers. Das durch Abtreiben, durch Amalgamation oder sonstwie gewonnene Ag ist zur direkten Verwendung nicht genügend rein, sondern muss umgeschmolzen, fein gebrannt werden; es erfolgt

a) auf dem Test, einem kleinen Herde, und ist eine Fortsetzung der Treiarbeit, bei der der Rest des Pb als PbO mit den anderen Metalloxyden in die Testmasse, Mergel mit darüber gestreuter Knochenasche, eingesogen wird; durch Aufgiessen von  $\text{H}_2\text{O}$  wird das gereinigte Ag zum Erstarren gebracht, die Oberfläche gesäubert, der Metallkuchen gewöhnlich unter dem Hammer etwas zusammengeschlagen. Sehr Pb-armen Ag muss zur Entfernung noch vorhandener fremder Metalle, Sb, Cu u. s. w., etwas Pb zugesetzt werden;

b) auf unbeweglichen Herden, wie solche im Mansfeldischen, in Freiberg in Gebrauch sind; das gewonnene Feinsilber hat 99,6 bis 99,8% Ag;



c) im Tiegel, in den man die Hälfte des Ag einträgt, schmilzt, sodann die andere Hälfte zusetzt und unter Steigerung der T. die Oxydation der fremden Metalle vor sich gehen lässt; bei unreinerem Ag wird zur Aufnahme der Oxyde etwas Knochenasche, Borax oder  $\text{NaNO}_3$  zugesetzt; schliesslich wird mit Kohlenpulver überstreut, eine Zeit noch erh. und mit einem eisernen Haken umgerührt; wenn nöthig, wird die Prozedur wiederholt, das Ag schliesslich in halbkugelige Formen ausgegossen; Raffinat-Ag für Münzzwecke darf nur Cu enthalten;

d) auf nassem Wege durch Anwendung des zu raffinirenden Ag als Anode in schwach  $\text{HNO}_3$ -haltigem Bade und Abscheidung des in Lsg. gehenden  $\text{AgNO}_3$  auf der Kathode von metallischem Ag; das Verfahren soll besser und billiger als die auf trockenem Wege sein (Courtenay de Kalb, Soc. 7. 571).

Reinigung des käuflichen Ag. 1. Aus  $\text{HNO}_3$ -Lsg. direkt. Cu-haltiges Ag, auch gemünztes, wird in verd.  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lsg. zur Trockne gebracht, die Salzmasse zur Zerlegung von  $\text{Pt(NO}_3)_4$  (in französischen Münzen sind nach Stas ausser kleinen Mengen Cu Fe und Ni, Spuren von Co, Pt und Au enthalten) geschmolzen, die Masse in  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, die nach längerem Stehen geklärte und filtr. blaue Lsg. auf das Fünfzigfache des Ag-Gehaltes verd., mit so viel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , als zur Entfärbung in Kochhitze nöthig, versetzt, nachdem das erforderliche Vol. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lsg. durch einen Vorversuch im Kleinen ermittelt worden ist, und die Flüss. im luftdicht verschlossenen Gefässe 48 Stunden stehen gelassen, wobei ein Drittel des Ag sich krystallinisch abscheidet; die davon abdekantirte dunkelblaue Lsg. entfärbt sich beim Erwärmen auf 60 bis 70° und lässt das restliche Ag ausfallen, indem aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ - und CuO-Salz  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ , aus diesem und  $\text{Ag}_2\text{O}$  metallisches Ag entsteht; bei Anwesenheit von Co resp. Ni bleibt die Flüss. roth resp. blassgrün. Das gefällte Ag wird mit  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  dekantirt, mit konz.  $\text{NH}_3$  digerirt, wobei etwas Ag in Lsg. geht, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet, mit 5% geglühtem  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und 0,5%  $\text{NaNO}_3$  geschmolzen und in Formen gegossen, die innen mit einem Brei von geglühtem und nicht geglühtem Kaolin ausgestrichen sind; die Ag-Stangen sind mit Sand zu reinigen, zur Entfernung des Kaolin mit KOH zu glühen, zu waschen, mit dem Stahlmeissel zu zerkleinern, die Stücke mit reiner konz. HCl,  $\text{NH}_3$ -haltigem, zuletzt mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen; zur Entfernung der noch vorhandenen Spuren von flüchtigen oder oxydirbaren Beimischungen wird es, allerdings mit erheblichem Verluste, in einer aus zwei Stücken gebrannten Marmors ausgeschnittenen Vorrichtung mit dem Knallgasgebläse geschmolzen und in  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen. Der Titer, für ganz reines Ag = 100 gesetzt, ist für nach diesem Verfahren gewonnenes Ag = 99,997 (Stas, Ueber die Ges. der chem. Prop.; deutsch von Aronstein. Leipzig 1867). Durch Reduktion von  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{AgNO}_3$  mit Fe-freier,  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Millon und Commaille, C. r. 56. 309) wird es ebenso rein erhalten (Stas l. c.). Durch Fällung einer im Ueberschuss angewendeten 1%igen Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  durch fein vertheilten P bei gewöhnlicher T., Digeriren des gefällten Ag mit wässrigem  $\text{NH}_3$  und Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{NaNO}_3$ , wie oben, wird völlig reines Ag erhalten (Stas l. c.). Das Verfahren ist auch für Ag-Rückstände geeignet; sie sind mit sogen.

P-Aether durchzuschütteln, der Niederschlag von Ag mit KOH zu kochen, mit  $K_2CO_3$  zu schmelzen (Krüger, D. 206. 243).

2. Aus  $Ag_2SO_4$  direkt. Durch Lösen von Cu-, auch Pb-haltigem Ag in  $H_2SO_4$  von 58° Bé. bei 130°, Abgiessen vom  $PbSO_4$  und Eintragen des auskryst.  $Ag_2SO_4$  in heisse Lsg. von  $FeSO_4$ , Waschen, Trocknen und Schmelzen des abgeschiedenen Ag (Gutzkow, Mon. scient. 1870. 128); in der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. besonders zur Trennung von Au und Ag in Anwendung; zu dem mit  $H_2O$  angerührten  $Ag_2SO_4$  wird Fe allmählich zugesetzt, alles Ag dadurch gefällt, Cu dagegen in Lsg. erhalten; die Unreinigkeiten des Fe gehen beim Schmelzen in die Schlacken, das Ag ist eher reiner als durch Cu gefälltes. Ueber Gehalt des Blicksilbers an Pt, Pd, Au vergl. das Original (Rössler, A. 180. 240). Zur Zersetzung von  $AgNO_3$  ist  $FeSO_4$  ungeeignet, weil das Ag Fe-haltig wird (Giese, Scher. A. 3. 141).

3. Durch Zersetzung von aus  $AgNO_3$  gefälltem  $AgCl$ . Lösen des Ag in  $HNO_3$  und Behandlung des  $AgNO_3$  wie oben unter 1.; Lösen des aus  $AgNO_3$  und  $AgNO_2$  bestehenden Schmelzrückstandes in möglichst wenig  $H_2O$ , Absitzenlassen, Filtriren, Verdunsten mit dem dreissigfachen Vol.  $H_2O$ , Füllen des Ag durch überschüssige HCl, Waschen des  $AgCl$  mit HCl-haltigem, dann reinem  $H_2O$ , Trocknen desselben und nochmaliges Waschen des zerriebenen  $AgCl$  mit  $HNO_3$  und HCl enthaltendem, dann wieder reinem  $H_2O$  (Stas l. c.). Die Reduktion zu metallischem Ag erfolgt durch

a) Elektrolyse. Ein unten offener, mit einer Blase überbundener Cylinder, der eine Suspension von  $AgCl$  in  $H_2O$  enthält, wird auf eine unter  $H_2O$  befindliche Zn-Platte gestellt, diese mit einem Ag- oder Pt-Draht leitend mit dem  $AgCl$  verbunden (Fischer, Schw. 20. 48); die Reduktion dauert ca. 8 Tage, ist nur für kleine Mengen geeignet (Giese l. c.); über eine Modifikation des Verfahrens vergl. Brunner (J. 1852. 422) und Wandesleben (J. pr. 25. 102); im Porzellantiegel geschmolzenes  $AgCl$  wird durch zwei Bunsen'sche oder Grove'sche Elemente, deren — Pol von Pt-Draht in das  $AgCl$ , deren + Pol in die den Tiegel erfüllende verd.  $H_2SO_4$  taucht, elektrolysiert (Bolley, J. 1859. 227).

b) Durch Ueberführen des  $AgCl$  mit kochendem KOH vom SG. 1,25 in  $Ag_2O$ , Waschen, Trocknen und Glühen desselben und Zusammenschmelzen des entstehenden Ag; wegen des Zusammenbackens beim Kochen mit KOH ist das  $AgCl$  mit  $H_2O$  zu zerreiben und so in die kochende Lauge einzutragen (Mohr, A. 66. 65); bei etwaigem Gehalte an unzerlegtem  $AgCl$  ist beim Schmelzen des Ag etwas  $K_2CO_3$  zuzusetzen (Gregory, Phil. Mag. 22. 284).

c) Durch Schmelzen des  $AgCl$  mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, auch alkalischen Erden. Mit 1 bis 2 Thln. trockenem  $K_2CO_3$  oder  $Na_2CO_3$  unter Zusatz von 0,1 Thl.  $NaNO_3$  (Stas) nach:  $2AgCl + Na_2CO_3 = 2Ag + 2NaCl + CO_2 + O$ ; da  $AgCl$  vor seiner Zersetzung schmilzt und in die Masse des Tiegels eindringt, wird derselbe zuerst mit schmelzendem  $Na_2CO_3$  ausgekleidet und das Gemenge von  $AgCl$  und  $K_2CO_3$  portionenweise eingetragen (Gmelin; Giese l. c.). Wegen seiner leichteren Schmelzbarkeit ist  $(K.Na)_2CO_3$  vorzuziehen (Mohr l. c.). So reduziertes Ag enthält mitunter  $AgCl$  (Proust); sein Titer ist 99,995 (Stas l. c.). Durch Glühen mit 20% CaO und 4,2% Kohle



(Gay-Lussac, A. ch. 14. 319) tritt namhafter Verlust ein (Trommsdorff, N. Tr. [5] 2. 437); das Ag ist selbst nach dreimaliger Wiederholung des Verfahrens wegen seines Gehaltes an  $\text{SiO}_2$  und Fe ungenügend rein; sein Titre ist 99,975, 99,984 und 99,991 (Stas l. c.).

d) Durch Zersetzung mit Metallen. Das geschmolzene  $\text{AgCl}$  wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  mit Zn oder Fe zusammengebracht, das reduzierte Ag mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem, dann reinem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{NaNO}_3$  geschmolzen. Die Zersetzung des  $\text{AgCl}$  ist leicht unvollständig, das Ag oft Zn-haltig, nimmt auch die Verunreinigungen des Zn oder Fe auf (Gregory l. c.); nach Mohr (l. c.) die beste Methode. Auch in  $\text{NH}_3$ -Lsg. mit Zn ausführbar, die Dauer der Reduktion nur wenige Stunden; das Ag wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, mit  $\text{HCl}$  digerirt, bis das ursprünglich graue Ag schmutzigweiss wird, hierauf mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , wieder mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (Gräger, N. J. Ph. 29. 9); auch für Cu-haltige Lsg. von  $\text{AgCl}$  anwendbar, da, so lange noch etwas Ag in Lsg. bleibt, fast kein Cu gefällt wird (Gräger l. c.).

e) Durch Reduktion von 2 Thln.  $\text{AgCl}$  mit 1 Thl. Holzkohle (Wittstein, Rep. [3] 2. 1) oder von 3 Thln.  $\text{AgCl}$  mit 1 Thl. Kolophonium (Mohr l. c.) in anfangs geringer, dann bis zum S. des Ag gesteigerter Hitze. Zusatz von etwas  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ist förderlich, die Kohle ist frei von Ag (Mohr, A. 3. 331; Mohr und Dumenil, A. P. [2] 62. 161).

f) Durch Kochen mit Zucker und  $\text{KOH}$  (Lévol, Rev. scient. 19. 101; Casaseca, C. r. 32. 686). Nach Stas (l. c.) ist die  $\text{KOH}$ -Lsg. und die ges. Lsg. von Milhzucker zuvor mit  $\text{KSH}$  von Metallen, der S durch frisch gefälltes  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu entfernen, das  $\text{AgCl}$  mit der gemischten Lsg. bei 70 bis 80° zu digeriren, das Ag mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dann verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zuletzt mit  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, zu trocknen und zu schmelzen, es enthält 99,995 Ag; vergl. auch Mohr (A. 66. 65). Bolley (J. Ph. 18. 384) verwendet Rohrzucker und  $\text{NH}_3$  statt  $\text{KOH}$  und wäscht mit Essigsäure, Böttger (D. 136. 158) reduziert mit Stärkezucker und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 33%iger Lsg.; bei Verwendung von Glycerin oder Honig und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Bolley, J. 1859. 227; auch Kiessling l. c.) bleibt 1%  $\text{AgCl}$  unzersetzt.  $\text{AgCl}$  kann auch in  $\text{NH}_3$  gelöst durch Eintropfen in siedende Lsg. von 5 Thln. Stärkezucker und 15 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 200 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und kurzes Kochen vollständig reduziert werden (Brunner, D. 171. 363; auch Müller, A. P. [2] 118. 85).

4. Durch Ueberführen in  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Die Lsg. des Cu-haltigen Ag in  $\text{HNO}_3$  wird bei 70° so lange mit Kreide versetzt, als Aufbrausen eintritt; alles Cu ist sodann gefällt, die Lsg. enthält nur  $\text{AgNO}_3$  neben  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ; durch Füllen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Glühen des Niederschlages und Ausziehen desselben mit  $\text{HCl}$  oder durch Digestion mit  $\text{C}_2\text{Ag}_2\text{O}_4$  erfolgt die Trennung beider (Gräger, D. 203. 111, 292); statt die freie  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{CaCO}_3$  zu neutralisiren, wird der Ueberschuss besser durch Abdampfen entfernt, die Fällung des Cu mit  $\text{MgCO}_3$  bei 40 bis 50° oder in der Kälte ausgeführt (Wawrinsky, N. J. Ph. 40. 217). Durch Zusatz von konz.  $\text{HNO}_3$  zur bis zur Syrupdicke abgedampften Lsg. der beiden Nitrate soll  $\text{AgNO}_3$  allein krystallin gefällt,  $(\text{Cu(NO}_3)_2)$  gelöst bleiben (Palm, Mon. scient. [3] 3. 1102).

5. Aus  $\text{AgCN} \cdot (\text{NH}_4)\text{CN}$  durch Elektrolyse unter Anwendung

reiner Kohle als + Pol, eines versilberten Porzellantiegels als - Pol; nach dem Schmelzen im CaO-Tiegel mit Knallgas ist der Titre 99,997 bis 99,999 Ag (Stas l. c.); aus der Lsg. von AgCl in KCN durch einen sehr schwachen Strom (Nicklès, J. Ph. [3] 41. 277).

Gewinnung aus unbrauchbar gewordenen Bädern für photographische und galvanoplastische Zwecke. AgCN. KCN enthaltende Lsgn. scheiden nach dem Verdünnen mit der fünf- bis sechsfachen Menge  $H_2O$  auf Zusatz von HCl AgCl ab (Ney, A. P. 188. 12); die Lsgn. werden erw., geklärt und in eisernen Kesseln mit  $FeSO_4$ -Lsg. bis zum Entstehen eines kleinen, bleibenden Niederschlages versetzt; alles KCN ist dann in  $K_4Fe(CN)_6$  verwandelt; die zum Sieden erh. Lsg. wird stark alkalisch gemacht und Traubenzucker bis zur bräunlich-gelben Färbung zugesetzt, alles Ag dabei metallisch gefällt; das Ag wird nach dem Abfiltriren und Waschen getrocknet, geglüht, der Rückstand mit  $HNO_3$  ausgezogen; das so gewonnene  $AgNO_3$  ist frei von Cu und Fe (Gräger, D. 209. 200). Da das Verfahren von Ney Cu- und Fe-haltige Niederschläge gibt, dasjenige von Gräger für grössere Mengen zu umständlich ist, auch die von Robinson (Jacobson, Chem.-techn. Rep. 1870. 1. 88) empfohlene Fällung mit  $C_2Na_2O_4$  für AgCN nicht besonders geeignet ist, wird die Fällung von  $Ag_2SO_4$ , Glühen und Ueberführen desselben in  $AgNO_3$  empfohlen (v. Bibra, J. pr. [2] 14. 185). Lainer (D. 276. 521) empfiehlt die Reduktion von Ag durch  $(NH_4.OH)_2SO_4$ , auch  $NH_4(OH).HCl$  (M. 12. 639); gefälltes AgCl, rasch mit etwas KOH und dem Salz aufgeköcht, wird quantitativ zu Ag, organische Säuren sind ohne Einfluss. Aus AgSCN-Rückständen wird durch Kochen mit dem drei- bis fünffachen Vol. konz. HCl unter Zusatz von  $HNO_3$  AgCl gewonnen und wie gewöhnlich weiter verarbeitet, oder der trockene Rückstand mit PbO oder  $Pb_2O_3$  geschmolzen, das Ag-haltige Pb abgetrieben (v. Jüptner, Ch. C. 1880. 572).

Eigenschaften. Natürliches, ebenso künstlich dargestelltes Ag kryst. regulär; Krystallformen bei Dauber (A. 78. 68), Hausmann (J. 1850. 26), Hiller (A. 85. 253), vom Rath (Z. Kryst. 12. 545); die Formen des galvanisch abgeschiedenen Ag sind abhängig von der Stromintensität, Konzentration der Lsgn., der Dichtigkeit des Stromes in einzelnen Punkten (Kirmis, P. A. 158. 121); gewalztes Ag ist nicht krystallin., wird es aber beim Erhitzen bis zur Rothglut (Kalischer, B. 1882. 702); das durch Reduktion von AgCl mit H bei T. weit unter dem S. des Ag entstehende haar-, fadenförmige, moosartige Ag ist krystallin., der Vorgang wird Crystallization by thermoreduction genannt (Liversidge, Ch. N. 35. 68); die gleichen bei der Zersetzung von  $Ag_2S$  mit H oder Wasserdampf auftretenden, fadenförmigen Gebilde (Bischoff, P. A. 60. 287; Gurlt, Pyrog. künstl. Miner. Freiberg 1857. 10; von Leonhardt, Hüttenerzeugnisse. Stuttgart 1858. 368; Patera; Hutchings, Ch. N. 35. 117, 186; Readwin l. c. 144, 186, 195; Collins l. c. 154; Margottet, C. r. 85. 1142; Opificius, Ch. Z. 12. 649; Winkler l. c. 721) sind nach Margottet (l. c.) ohne Spur von Kryst., völlig gleich dem natürlichen, fadenförmigen Ag amorph; das aus Halogenverbindungen galvanisch oder durch Metalle abgeschiedene Ag ist pulverig-körnig, porös; durch Zu-



sammenschmelzen von 5 bis 10% Ag-Feilspähnen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  im CO-Strome und Erstarren der Masse entstehen Auswüchse von kryst. Ag, das im flüss.  $\text{Ag}_2\text{S}$  gelöst war (Hampe, Ch. Z. 17. 1693); das aus Lsgn. durch  $\text{FeSO}_4$  gefällte Ag ist pulverig, mitunter krystallinisch, durch Reduktion mit organischen Substanzen dargestelltes Ag ist pulverig, mitunter auch ein glänzender Spiegel, der unter dem Mikroskop krystallin. Struktur zeigt (Vogel, A. B. 1862. 289). Farbe des Metalles in Stücken weiss, lichter als alle anderen Metalle, die Farbe des dest. blendend weiss (Christomanos, Z. 1869. 310), des aus  $\text{AgCl}$  mit Zn oder Fe gefällten matt, dunkelgrau. Das mit Zucker gefällte, violette Ag wird bei 300 bis 350° unter Erglühen weiss (Stas l. c.). Das mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  gefällte, fast weisse, pulverförmige Ag hat nicht über 0,0025 mm Durchmesser des Kornes (Millon und Commaille, C. r. 56. 309); galvanisch gefälltes, graues oder schwarzes, pulverförmiges, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Ag wird durch Zusammendrücken glänzend-weiss, durch verd. Säuren auch von selbst, ohne Formveränderung grau. In ganz dünner Schicht ist Ag für Licht durchlässig mit bläulicher Farbe (Foucault, C. r. 63. 413); versilbertes Glas mit tiefblauer Farbe (Bothe, J. pr. 92. 191); in dünner Schicht mit bläulichgrüner, in etwas dickerer mit gelber bis gelbbrauner Farbe (Christomanos l. c.); die entsprechenden Ueberzüge werden erhalten durch Eintauchen einer über 70° erw. Glasröhre in eine 60 bis 70° warme Lsg. von Ag in KCN (Christomanos); Ag lässt in feinpulveriger Form das Licht mit violetter Farbe durch. Ueber die Absorptionsspectra von dünnen, auf Quarz niedergeschlagenen Ag-Schichten vergl. Liveing und Dewar (Ch. N. 47. 121); über Reflexion des Lichtes von auf Glas niedergeschlagenem Ag Conroy (Proc. R. Soc. 37. 36). Refraktionsäq. = 12,62 (Kanonnikow, B. 1884. 157).

SG. von geschmolzenem Ag 10,4282 (Karsten), 10,472 (Brisson), 10,481 (Fahrenheit), 10,424 bis 10,511 bei 13° im Vakuum auf  $\text{H}_2\text{O}$  von 0° bezogen (Holzmann), 10,53 (Rose); von gehämmertem Ag 10,50 (Musschenbroeck), 10,51 (Brisson); von dest. Ag 10,575 (Christomanos l. c.); von unter dem Prägstock zusammengedrücktem 10,57 (Rose); von durch  $\text{FeSO}_4$  aus  $\text{AgNO}_3$  gefälltem 10,56 bis 10,62 (Rose); flüss. Ag hat SG. 9,4612 gegen 10,57 für festes (Roberts, Proc. R. Soc. 23. 349, 481); mit dem Onkosimeter bestimmt für flüss. 9,51, für festes 10,57 (Roberts und Wrightson, P. A. [2] Beibl. 5. 817). Nach Dumas (C. r. 86. 65) zeigt längere Zeit auf 400 bis 500° erh. Ag nach Abgabe des in ihm enthaltenen O SG. 10,512, somit ein höheres SG., als gewöhnlich angenommen wird; der angeblich gefundene O-Gehalt konnte nicht bestätigt werden durch van der Plaats (R. 5. 212), Brauner (Bl. de l'acad. de Belg. [3] 18. 81), Stas (l. c. 23). Härte 2,5 bis 3; dest. Ag ist weicher als legirtes (Christomanos). Elastisch, sehr dehnbar, zu Platten von 0,00001 Zoll Dicke streckbar; 400 Fuss dünnster Ag-Draht wiegen 1 Gran = 0,076 g. Festigkeit grösser als die des Cu, kleiner als die des Pd (Baudrimont, A. ch. [3] 30. 304); ein Gehalt an Se, aus Se-haltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stammend, beeinträchtigt die Eigenschaften sehr wesentlich (Debray, C. r. 82. 1156); bei 0,1% ist Ag nicht mehr verwendbar (Rössler und Debray, Fr. 1877. 363); Bi-haltiges, durch Absaugern aus Bi-haltigem Cu und Cupellation mit Pb erhaltenes Ag ist brüchig, für Münzzwecke

unbrauchbar (Gewland und Koga, Soc. 51. 410). Ueber Brüchigkeit der Ag-Gefässe vom Hildesheimer Funde, die 94,00 Ag, 2,70 Au und 3,26 Cu; 98,20 Ag, Spur Au und 1,56 Cu, auch 94,78 Ag, 3,18 Au und 1,92 Cu enthielten, vergl. Schertel (J. pr. [2] 3. 317); über die Brüchigkeit der Ag-Gefässe von Dali auf Cypern, die nicht unter 1500 Jahre alt, zwischen den Fingern zerreiblich waren und die zur Erklärung dieser Eigenschaft angenommene molekulare Umlagerung vergl. Church (Ch. N. 23. 243, 253), auch Warrington (Mem. Ch. Soc. 2. 47). Ag besitzt einen hellen Klang.

Die Kapillaritätskonstante für Ag in fester Form nach  $f = \alpha \cdot 2r\pi + \beta r^2\pi$ , worin  $f$  die Festigkeit in Grammen für Drähte von  $r$  in Millimetern bedeutet, ist  $\alpha = 2388$  g für hart gezogenes Ag, 478 g für ausgeglühtes; für geschmolzenes Ag ist nach  $P = \alpha \cdot 2r\pi$ , in der  $P$  das Gewicht der grössten Menge geschmolzenen Ag, das ein Draht von  $2r\pi$  zu tragen vermag, bedeutet,  $\alpha = 40,94$  mg (Quincke, P. A. 134. 356; auch l. c. 138. 141). Ag ist schweisssbar wie Pt (Fournet, A. ch. 75. 435). Der lineare Ausdehnungskoeffizient von geschmolzenem Ag bei  $40^\circ = 0,00001921$ , der Zuwachs desselben für  $1^\circ$  in Hundertmilliontel  $= 1,47$ , die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis  $100^\circ = 0,001936$  (Fizeau, C. r. 68. 1125). Die Ausdehnungswärme  $\lambda = \frac{\delta \zeta \alpha}{\beta}$ , wobei  $\alpha = 0,0001401$ ,  $\beta = 0,0000573$ ,  $\delta = 10,301$ ,  $\zeta = 0,0577$ ,  $\lambda = 2,378$  (Buff, P. A. 145. 626). Die spez. Wärme, mit dem Eiskalorimeter bestimmt,  $= 0,0559$  (Bunsen, P. A. 141. 1),  $= 0,0570$  (Regnault); mit einem dem Regnault'schen Apparate ähnlichen bestimmt  $= 0,056$  (Humpidge, Proc. R. Soc. 35. 137; vergl. auch Kopp); zwischen 0 und  $907^\circ = 0,0578 + 0,0000088t + 0,000000018t^2$ , zwischen 907 und  $1100^\circ = 0,0748$ ; für festes und flüss. Ag fast gleich, da  $\gamma_{100} = 0,0748$ ,  $\gamma_{800} = 0,076$  (Pionchon, C. r. 103. 1122). Die Leitungsfähigkeit für Wärme wird  $= 100$  gesetzt (Peloni, P. A. [2] Beibl. 7. 34). S. kalorimetrisch bestimmt  $954^\circ$  (Violle, C. r. 89. 702), 916 und  $960^\circ$  (Becquerel, C. r. 55. 826),  $960^\circ$  (Ledebur, P. A. [2] Beibl. 5. 650),  $999^\circ$  (Prinsep),  $1000^\circ$  (Pouillet),  $1034^\circ$  (Guyton-Morveau),  $1040^\circ$  (Riemsdyk, Ch. N. 20. 32),  $1223^\circ$  (Daniell).

Die Schmelzwärme bestimmte Ledebur (P. A. [2] Beibl. 5. 650) zu 77 cal., Pionchon (A. ch. [6] 11. 100) gibt 21,07 cal. an. Ueber Reflexion von polarisirten Wärmestrahlen vergl. Desains (C. r. 74. 1102, 1185); über das Verhalten verschiedener Wärmefarben bei der Reflexion polarisirter Wärmestrahlen Knoblauch (P. A. [2] 2. 654). Geschmolzenes Ag verflüchtigt sich bei T. weit über dem S. nicht (Gay-Lussac), zeigt die Erscheinung der Strahlung; von Tn. höher als S. herab bis zur beginnenden und vollständigen Erstarrung nimmt die Gesamtstrahlung ab, steigt dann in Folge von Uberschmelzung, bleibt während des Erstarrens konstant, steigt nochmals und fällt zuletzt wieder (Violle, C. r. 94. 1033). Ueber die Menge des von geschmolzenem Ag ausgegebenen, polarisirten Lichtes vergl. Violle (C. r. 104. 111), über die Intensität desselben Violle (C. r. 105. 163). Bei beginnender Weissglut, wenn nicht ganz mit Kohlenstaub bedeckt (Lampadius, J. pr. 16. 204), noch rascher durch die von 600 Bunsen'schen Elementen hervorgebrachte T.-Erhöhung (Despretz, C. r. 48. 382)



flüchtig; kocht im Knallgasgebläse, ist bei vorherrschendem O als  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Dampf flüchtig (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 385); 50 g Ag können so in 10 bis 15 Min. dest. werden (Stas l. c.). Farbe des Dampfes blassblau, auch purpurn, vielleicht durch Sr aus dem Dest.-Apparate bedingt; der blassblaue, in der Luft sich verbreitende Dampf trübt diese, verleiht ihr einen metallischen Geschmack; hinterlässt da, wo er durchgegangen, einen blass- oder dunkelgelben Beschlag; grünliche Färbung des Dampfes und Absatz eines braunen Beschlages deuten auf einen Cu-Gehalt (Stas l. c.). Bei der Dest. von Cu-haltigem Ag geht ein Theil des Cu mit über, der Rest bleibt wesentlich als  $\text{CuO}$  zurück (Christomanos l. c.). Ueber Flüchtigkeit des Ag vergl. auch Napier (Soc. 11. 168), Makins (l. c. 13. 97), Elsner (Chem.-techn. Mitth. 1857, 58. 36).

Ueber das Spectrum des Ag-Dampfes vergl. Ciamician (A. W. 76. 2. Abth. 499); über das ultraroth Spectrum mit zwei intensiven Linien 772 und 829 Becquerel (C. r. 96. 1215; 99. 374), über das ultraviolette Hartley (Soc. 41. 84); über Umkehr des Spectrums für die grünen Linien  $\lambda = 546$  und 521, die violette  $\lambda = 424$  Cornu (C. r. 73. 332).

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität bei  $18^\circ = 100$  (Poloni, P. A. [2] Beibl. 7. 34); reiner Ag-Draht von 1 mm Durchmesser hat bei  $0^\circ$  für 1 km Länge einen Widerstand = 19,37 Ohm; für reines Ag = 100, ist der einer Legirung von gleichen Theilen Ag und Cu = 86,65 (Weiller, D. 253. 134); in Röhren eingeschlossenes, pulverförmiges Ag zeigt mit abnehmender Dichtigkeit wachsenden Widerstand, gröberes Pulver grösseren als feineres; im Mittel ist derselbe der 7,6-Potenz der Dichtigkeit umgekehrt proportional (Auerbach, P. A. [2] 28. 604); leitet bis zu einer gewissen Dichtigkeit gar nicht, dann aber sofort mit endlicher Leitungsfähigkeit (Calzecchi-Onesti, P. A. [2] Beibl. 10. 772). Ueber die elektromotorische Kraft vergl. Gore (Proc. R. Soc. 30. 32) und Wright und Thompson (Phil. Mag. [5] 19. 1, 102, 197); über galvanische Polarisation Pirani (P. A. [2] 21. 64), Streintz (A. W. 86. 2. Abth. 216; P. A. [2] 32. 116). Das elektrochemische Aeq., d. i. die in einer Sekunde durch die Stromeinheit niedergeschlagene Menge ist im Mittel 0,0011363, mit Abweichungen von höchstens  $\frac{1}{100}\%$  (Kohlrausch, P. A. 149. 170); die binnen einer Stunde durch einen Strom von 1 Ampère gefällte Menge = 4,0246, somit das elektrochemische Aeq. = 0,00111794 (Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Proc. R. Soc. 36. 448; 37. 142); nach neueren Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch (Sitz.-Ber. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1884; J. 1884. 1696) sind die betreffenden Zahlen 4,02588 resp. 0,0011183 (vergl. auch P. A. [2] 27. 1).

Atomgewicht 107,928 (Marignac); aus der Synthese von  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgClO}_3$  107,937, von  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgBrO}_3$  107,921, von  $\text{AgJ}$  und der Analyse von  $\text{AgJO}_3$  107,928; aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  107,920. Mittel aller Zahlen 107,929 (Stas l. c.). Dumas (C. r. 86. 65) hält die Bestimmungen von Stas für nicht ganz genau, da Ag stets O enthält, den es im Vakuum, auch ohne zu schmelzen, abgibt; statt 1000 g werden nur 999,751 bis 999,918 g Ag, Rest O gefunden; über Rechtfertigung

der Zahlen von Stas vergl. L. Meyer und Seubert (B. 1885. 1089), Brauner (Bl. de l'acad. de Belg. [3] 28. 81) und Stas (l. c. 23), Clarke (Phil. Mag. [5] 12. 101) findet durch Neuberechnung der Bestimmungen für  $H = 1$   $Ag = 107,675$ ; für  $O = 16$   $Ag = 107,023$ . At.-Vol. 9,59 (Donath und Mayrhofer, B. 1883. 1588). Der Durchmesser der Mol. nach  $d = \sqrt{\frac{960400}{v}}$  — 44, worin  $v$  die Geschwindigkeit im molekularen Leitungsvermögen bedeutet, ergibt für 0,5  $Ag_2 = 129$  in  $10^{-9}$  cm (Jäger, M. 8. 498).

Die Werthigkeit wird gewöhnlich = 1 gesetzt; wegen des Isomorphismus der  $Ag$ - und  $Cu_2O$ -Verbindungen (Wislicenus, B. 1871. 63), wegen der Aehnlichkeit der  $Ag$ -Verbindungen mit denen des  $Cu_2O$  und  $Hg_2O$  (Traube, B. 1886. 1117) auch = 2 angenommen.

Durch Elektrolyse wird  $Ag$  quantitativ abgeschieden (Luckow, Fr. 1880. 1; auch Schucht, Ch. C. 1880. 374); die Abscheidung erfolgt sowohl aus neutraler, wie aus  $HNO_3$ -haltiger Lsg. (Fresenius und Bergmann, Fr. 1880. 324).  $H$  reduziert aus Salzen kein  $Ag$ ; die vermeintliche Wirkung desselben ist auf Spuren von  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ ,  $SiH_4$  zurückzuführen (Renault, C. r. 76. 384); aus  $Ag_2O$  mit  $H$  reduziertes  $Ag$  absorbiert 0,907 bis 0,938 Vol.  $H$  (Graham, Phil. Mag. [4] 32. 503); es findet keine Absorption statt (Neumann und Streintz, M. 12. 642).  $O$  wird von schmelzendem  $Ag$  aus der Luft, auch aus einer Decke von  $KNO_3$  aufgenommen und entweicht beim Erstarren; erstarrt die Oberfläche zuerst, so werden Kügelchen oder Auswüchse von  $Ag$  herausgetrieben: das sogen. Spratzen; aufgestreutes Kohlenpulver entzieht den  $O$ , solches  $Ag$  spratzt nicht (Lucas, A. ch. 12. 402); 8 g  $Ag$  geben 7,8 ccm  $O$  (Chevillot, A. ch. 13. 299); beim Eintropfen von an der Luft geschmolzenem  $Ag$  in  $H_2O$  entwickelt jeder Tropfen grosse Blasen von  $O$ ; wenig  $Cu$  enthaltendes  $Ag$  absorbiert weniger  $O$ , bei einem  $Cu$ -Gehalte von 5% findet keine Absorption statt (Chevillot l. c.); ebenso wirken  $Pb$  und  $Au$  (Gay-Lussac, A. ch. 45. 221). Ueber Verhalten von  $Ag$  und  $Au$  enthaltenden Legirungen vergl. Levöl (A. ch. [3] 15. 55). Unter  $NaCl$  geschmolzenes  $Ag$  spratzt nicht, beim Daraufwerfen von  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  oder  $K_2Cr_2O_7$  auf die  $NaCl$ -Schicht tritt das Spratzen ein (Rose, P. A. 68. 283). Aus  $Ag_2O$  reduziertes  $Ag$  absorbiert 6,15 bis 7,47 Vol.  $O$ . Blattsilber beim Glühen an der Luft 1,37 Vol.  $O$  neben 0,20 Vol.  $N$  und 0,04 Vol.  $CO_2$  (Graham l. c.). Der Nachweis von  $O$  im geschmolzenen  $Ag$  gelingt nicht (van der Plaats, R. 5. 212; Brauner l. c.; Stas l. c.; vergl. auch bei  $SG$ . und  $AG$ .). Bei  $T$ . des siedenden  $Cd$  lässt  $Ag$   $O$  durch; bei 1 mm Wandstärke gehen durch ein Rohr von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge in 1 Stunde 6,1 ccm  $O$  durch, somit pro Stunde und Quadratmeter 1700 ccm, bei der halben Wandstärke 3330 ccm, bei Anwendung von Luft statt  $O$  geht fast nur  $O$  mit einer Spur von  $N$  durch; die Menge ist für 1 mm Wandstärke pro Stunde und Quadratmeter 890 ccm, bei halber Wandstärke 1640 ccm (Troost, C. r. 98. 1427). Durch nascirenden  $O$ , wie solcher durch mehrere Bunsen'sche Elemente aus mit  $H_2SO_4$  angesäuertem  $H_2O$  an einer  $Ag$ -Platte als  $+$  Pol entwickelt wird, überzieht es sich mit einer Kruste von schwarzem, amorphem  $Ag_2O_2$ ; in  $HNO_3$ -haltigem  $H_2O$  entsteht  $Ag_2O$ , in  $K_2Cr_2O_7$ -haltigem  $H_2O$



$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , kein  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ; in  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -haltigem  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Wöhler, A. 146. 263, 375). Ag ist direkt oxydirbar; nach mehrstündigem Verweilen in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr amalgamirbar, wird es mit Hg wieder verbindungs-fähig durch Eintauchen in Brunnen- oder Regenwasser, Essigsäure, Lsg. von  $\text{FeSO}_4$ , durch Erhitzen auf  $250^\circ$ ; NaCl-Lsg. nimmt durch solches Ag alkalische Reaktion an (Skey, Ch. N. 35. 203).  $\text{O}_3$ , wenn feucht, bildet  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ; trockenes wirkt nicht ein (Volta, G. 9. 521); in  $\text{H}_2\text{S}$ -freier Atm. angeblich das einzige sichere Reagens auf  $\text{O}_3$  (Schöne, B. 1880. 1503).  $\text{H}_2\text{O}$  wird von porösem, durch Reduktion von AgCl mit Zn dargestelltem Ag absorbirt; von den aufgenommenen 80% werden beim Trocknen bei  $100^\circ$  nach drei Stunden noch 15%, nach fünf Stunden 10%, nach zwölf Stunden 7% zurückgehalten; bei  $210^\circ$  wird das ursprüngliche Trockengewicht wieder erhalten (Vogel, N. Rep. Pharm. 23. 263).  $\text{H}_2\text{O}_2$  soll wie  $\text{Ag}_2\text{O}$  auch Ag in  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  überführen (Berthelot, Bl. [2] 34. 135). Gegen Cl und Br ist Ag ziemlich indifferent; es findet nur sehr langsame Einwirkung von trockenem Cl statt (Cowper, Soc. 43. 153); mit J verbindet es sich in der Wärme. Aus den Halogenwasserstoffverbindungen verdrängt es die Halogene unabhängig von der bei der Reaktion entwickelten Wärme im Verhältnisse der AG. (Potilitzin, Bl. [2] 34. 223). Ueber die Details im Verhalten siehe bei AgCl, AgBr, AgJ (Potilitzin, B. 1881. 2044). HCl-Gas, auch konz. Lsg., bei Luftzutritt bildet bemerkenswerthe Mengen von AgCl (Berthelot, C. r. 91. 871); HCl löst durch Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  mit Milchzucker in alkalischer Lsg. abgeschiedenes Ag nicht (Carey Lea, Sill. [3] 44. 444); wasserfreier HCl greift weder Ag, noch Ag-Cu-Legierungen an, Salzsäure wirkt auf reines Ag nicht, schwärzt aber Ag-Cu-Legierungen (Cohen und Hefford, Ch. Soc. Ind. 12. 123); in KJ-Lsg. bedeckt es sich bei Luftzutritt oberflächlich mit kryst. AgJ; in sehr konz. Lsg. entsteht  $\text{AgJ} \cdot \text{KJ} + 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (Ditte, C. r. 93. 415). S verbindet sich damit in höherer T., ebenso wird  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt; absolut trockener  $\text{H}_2\text{S}$  wird bei gewöhnlicher T. nicht zersetzt (Cabell, Ch. N. 50. 208).  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  färbt anfangs bleigrau, nach sechs Wochen entsteht eine leicht ablösbare, krystalline Kruste von  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Priwoznik, A. 164. 46). Die Schwärzung von Ag an der Luft kann wegen der geringen Mengen des in der Luft sich findenden  $\text{H}_2\text{S}$  nicht auf die Wirkung dieses Gases zurückgeführt werden, sie rührt vielmehr von der gleichzeitigen Einwirkung der viel reichlicher vorhandenen  $\text{SO}_2$  und des Russes her (Cohen und Hefford l. c.); verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst schon in der Kälte geringe Mengen von feinvertheiltem Ag (Carey Lea l. c.).  $\text{NH}_3$  löst feinvertheiltes Ag nur bei Luftzutritt, nicht bei Abschluss derselben (Carey Lea l. c.); verd.  $\text{HNO}_3$  löst in der Kälte nur Spuren von Ag (Carey Lea l. c.). P-Dampf wird bei T. etwas unter dem S. aufgenommen, beim Abkühlen wieder abgegeben (Hautefeuille und Perrey, C. r. 98. 1370); aus Lsgn. fällt P metallisches Ag (Oppenheim, B. 1872. 979).  $\text{PCl}_5$  reagirt nach  $2\text{Ag} + \text{PCl}_5 = 2\text{AgCl} + \text{PCl}_3$  (Goldschmidt, Ch. C. 1881. 489).  $\text{POCl}_3$  gibt bei  $250^\circ$   $\text{PCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , AgCl,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Reinitzer und Goldschmidt, A. W. 81. 2. Abth. 820). KOH entzieht durch 10 Minuten dauerndes Schmelzen bei Luftzutritt einem Ag-Tiegel unter Tiefschwarzfärbung der Schmelze nicht unbedeutliche Mengen von Ag, in einer Atm. von H ist der Verlust viel

kleiner, 0,0010 in H gegen 0,0108 in Luft, die Schmelze ist schmutzig weiss; von NaOH wird Ag viel weniger angegriffen, der Verlust durch 10 Minuten dauerndes Schmelzen bei Luftzutritt = 0,0041, durch 15 Minuten im H-Strome nur 0,0001 (Dittmar und Prentice, Ch. Soc. Ind. 12. 248). Durch Cu gefälltes Ag enthält, wenn die Lsg. lufthaltig war, stets Cu; war die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt, ist der Cu-Gehalt äusserst gering (Tribe, Ch. N. 26. 135).  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. wird durch feinvertheiltes Ag leicht unter Bildung von purpurfarbenem Photochlorid reduziert,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. wird nicht reduziert; metallisches Hg reduziert  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. sofort, aus  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. wird durch metallisches Ag  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  neben AgCl abgeschieden (Carey Lea l. c.).  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  reduzieren  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. unter Bildung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , umgekehrt wird  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in neutraler Lsg. durch metallisches Ag reduziert,  $\text{Fe}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$  löst pulverförmiges Ag schon in der Kälte leicht, die Reaktion ist jedoch durch die Wirkung des entstehenden FeO-Salzes auf das sich bildende Ag-Salz begrenzt; beim Eintragen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Lsg. von  $\text{FeSO}_4$ , bis kein  $\text{Ag}_2\text{O}$  sich mehr löst, fällt alles Fe als schwarzer Niederschlag, der nach Rose angeblich  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ist;  $\text{KMnO}_4$  wird durch metallisches Ag langsam reduziert (Carey Lea l. c.). Durch viele organische Substanzen ist aus Lsgn. der Salze metallisches Ag fällbar; siehe bei Darstellung; durch Bittermandelöl in der Wärme wird Ag als Spiegel gefällt (Lenoble, J. Ph. Ch. [5] 21. 343). Essigsäure löst feinvertheiltes Ag nicht (Carey Lea l. c.).

Nachweis siehe bei  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Anwendung. Als reines Ag für chemische Geräthschaften, Schalen und Tiegel; mit Cu legirt für Gebrauchs- und Schmuckgegenstände, Münzen; in Drahtform zur Herstellung von Tressen, Borten u. s. w.; in Form von Salzen siehe diese.

Allotropes Silber. Unter diesem Namen beschrieb Carey Lea (Am. 1889. 37, 476) anfänglich drei Modifikationen von Ag, die erhalten wurden: a) durch Versetzen von 200 ccm einer 10%igen Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  unter Umrühren mit einer Mischung von 200 ccm 30%iger Lsg. von  $\text{FeSO}_4$ , 280 ccm 40%iger Lsg. von Natriumcitrat und 50 ccm 10%iger Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als schön lila gefärbter Niederschlag, der beim Auswaschen mit Ammoniumcitrat tiefblau, beim Trocknen metallisch blaugrün wird; in  $\text{H}_2\text{O}$  mit tiefrother Farbe vollständig lösl. verliert es seine Löslichkeit durch Zusatz einer 5 bis 10% eines Salzes enthaltenden Lsg., enthält im Mittel 97,23% Ag, keinen H und O, 2 bis 3% Citronensäure und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — b) Auf Zusatz von Alkalisulfat, Nitrat oder Citrat zur Lsg. von a) als blauer oder blauschwarzer, auf Zusatz der Sulfate des Mg, Cu, Fe, Ni als purpurbrauner Niederschlag, der durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit rother, auch gelbrother Farbe in Lsg. geht, die von der Lsg. von a) ganz verschieden ist; Gehalt an Ag im Mittel 97,17%. — c) Durch Zufügen einer frisch bereiteten Mischung von 107 ccm 30%iger Lsg. von  $\text{FeSO}_4$ , 200 ccm 20%iger Lsg. von  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{KNa})\text{O}_6$  und 800 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  unter Umrühren zu einer Mischung von 200 ccm 10%iger Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ , 200 ccm 20%iger Lsg. von  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{KNa})\text{O}_6$  und 800 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  als zuerst glänzend röthliches, dann



blauschwarz werdendes Pulver; beim Trocknen goldfarben, sehr beständig; Ag-Gehalt im Mittel 97,81%. Die Modifikation a verliert beim Versuche, sie zu reinigen, ihre wesentlichen Eigenschaften und ist dann reines Ag; in der blauen wässrigen Lsg. enthält sie weder Citronensäure noch Alkali, muss demnach wirklich in  $H_2O$  lösl. Ag oder eine Ag-Verbindung mit einer ganz neutralen, aus der Citronensäure entstandenen Substanz sein (Carey Lea, Am. 1889. 38, 47); die Modifikationen b und c erleiden am Lichte, auch durch Erwärmen auf  $100^\circ$  oberflächliche Farbenveränderungen, ihre Stabilität ist je nach Umständen eine sehr verschiedene; sie sind überraschend zerbrechlich, leicht in ein feines Pulver zu zerreiben. SG. von c in blauer Form 9,58, von goldfarbenem 8,51 gegen 10,62 für gewöhnliches Ag (Am. 38. 47). Diese beiden Modifikationen sind sehr beständig; die goldfarbene Modifikation c geht jedoch leicht in gewöhnliches Ag über; wird durch Erhitzen zähe, entwickelt in der blauen, wie goldfarbenen Form aus  $H_2O$  O; Sulfide,  $H_3PO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_6Fe_2(CN)_{12}$ , die auf gewöhnliches Ag nicht wirken, bilden auf der Oberfläche derselben Häutchen mit prachtvollen Interferenzerscheinungen; feuchtes Ag c trocknet auf Papier gestrichen mit glänzender, metallischer Oberfläche an, darauf gelegtes J ruft ein System gefärbter Ringe hervor (Am. 38. 241). Goldfarbenes Ag nach c geht mit HCl zum Theil in AgCl, zum Theil in gewöhnliches Ag, das damit kein AgCl gibt, über; konz. HCl verwandelt fast momentan in graues Ag ohne Bildung von AgCl; Chloride, selbst in sehr verd. Lsg., führen es in gewöhnliches Ag über;  $H_2SO_4$  wirkt ebenso, löst dabei etwas Ag auf,  $HNO_3$  verändert es nicht, löst aber etwas davon auf. Durch mässige Wärme erfolgt Umwandlung in gewöhnliches Ag; bei  $100$  bis  $200^\circ$  entsteht als ein Zwischenzustand hellgelbes, viel härteres Ag, das mit  $Fe_2Cl_6$ ,  $K_6Fe_2(CN)_{12}$  keine Veränderungen zeigt, durch Druck nicht, wie das goldfarbene Ag, in gewöhnliches übergeht; am Lichte entsteht gleichen Falls diese hellgelbe Form, durch Elektrizität gewöhnliches, weisses Ag; goldfarbenes Ag zeigt die durch Bildung dünner Häutchen hervorgerufenen Interferenzfarben mit allen disponiblen O, Cl oder S enthaltenden Flüss. (Phil. Mag. [5] 31. 238). Eine spätere Vorschrift von Carey Lea (Phil. Mag. [5] 31. 497), in der nur mehr von einer Modifikation, offenbar der zuerst als c bezeichneten, die Rede ist, bestimmt: 40 NaOH und 40 Dextrin werden in 2 l  $H_2O$  gelöst und allmählich die Lsg. von 28  $AgNO_3$  in wenig  $H_2O$  zugefügt, wobei der anfangs entstehende Niederschlag schnell gelöst wird; die 1% Ag enthaltende Lsg. ist völlig schwarz, beim Verdünnen roth, bei noch stärkerem Verdünnen gelblich; Mineralsäuren fällen aus ihr alles, Essigsäure nur einen Theil des Ag; anfänglich unlösl., geht es beim Waschen auf dem Filter allmählich durch und setzt sich aus dem trüben Filtr. beim Stehen ab; die Flüss. bleibt von einer sehr geringen Menge gelöstem Ag roth gefärbt;  $Na_2HPO_4$  fällt die schwarze Lsg. schon in geringsten Mengen; das Ag wird bei langem Auswaschen lösl.; Farbe und Eigenschaften des allotropen Ag ändern sich mit kleinen Abweichungen in den Versuchsbedingungen. Ganz rein konnte es so nicht erhalten werden; gefunden zwischen 92,86 und 96,64% (!). Statt Dextrin kann auch Tannin benutzt werden. Bei der Darstellung mit Dextrin werden (Phil. Mag. [5] 32. 337) je nach Umständen blaues oder gelbes Ag, die in einander umgewandelt werden können, erhalten;



eine Lsg. von NaOH, Dextrin und  $\text{AgNO}_3$  enthält beim Stehen ausfallendes, blaues Ag; beim Eingiessen von 100 ccm dieser Lsg. in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 3 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt blaues, in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 4 bis 6 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grünes bis gelbgrünes, in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 7,5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelbes Ag aus; aus Lsgn. von  $\text{FeSO}_4$  und Seignettesalz und  $\text{AgNO}_3$  und Seignettesalz fällt gelbes, bei Zusatz von NaOH blaues Ag; Säuren begünstigen die Bildung der gelben, Alkalien die der blauen Modifikation; Gegenwart von organischen Substanzen ist zur Bildung von allotropem Ag nicht unbedingt nöthig. Wird in Lsgn., aus denen allotropes Ag entsteht, die Bildung vor Beendigung der Reaktion durch Zusatz von HCl unterbrochen, so fällt ein Gemenge von AgCl und in kalter verd.  $\text{HNO}_3$  lösl. Subchlorid; in den Subverbindungen ist wahrscheinlich allotropes Ag enthalten. Bezüglich der Natur des allotropen Ag vermuthet Carey Lea (Phil. Mag. [5] 31. 320), dass es Ag in atomistischer Form ist, die hellgelbe Uebergangsform könnte molekulares, das gewöhnliche Ag polymerisirtes sein. Bestätigungen dieser sehr auffallenden Beobachtungen und theilweise Ergänzungen gibt Prange (R. 9. 121), nach welchen die nach Carey Lea bereitete Lsg. durch Pergamentpapier nicht dialysirt, durch indifferente Körper, Quarz, Graphitpulver, wie andere kolloide Körper, auch durch Säuren, Basen, Salze gefällt wird; ein Kegel sehr intensiven Lichtes wird beim Durchgang durch die Lsg. nicht polarisirt; dieselbe absorbirt Licht sehr stark, ist bei 0,7 g Ag in 1 l Lsg. in einer Schicht von 1 cm Dicke undurchsichtig; die Einwirkung des Lichtes, T.-Erhöhung wie T.-Erniedrigung veranlassen Fällung; die konzentrierteste Lsg. enthält 4,75 g Ag pro 1 l, ausserdem Ferricitrat, ist dick wie Syrup, in der Farbe wie Br, schnell zersetzlich; bei der Lsg. von 1 g Ag in 2,179 l  $\text{H}_2\text{O}$  werden 250,98 cal., in 0,2258 l 126,73 cal. entwickelt; das mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  ausgeschiedene, sodann mit 90%igem Alk. gewaschene Präparat enthält 98,06% Ag. Nach Guntz (C. r. 113. 72) wird durch einen Oxalatentwickler kurze Zeit belichtetes AgCl zu einer Art von allotropem Ag reduziert; ebenso durch Kochen von AgCl mit  $\text{H}_2\text{O}$  im Dunkeln und nachherige Einwirkung des Oxalates. E. A. Schneider (B. 25. 1164, 1281) bezeichnet allotropes Ag als Organosol resp. Hydrosol; es konnte (B. 24. 3370) durch Dialyse nicht gereinigt werden. Beim Koaguliren mit HCl wird mit wachsenden Mengen von HCl auch eine wachsende Menge von AgCl gebildet; da hierbei weder H, noch O frei werden, so wird die Anwesenheit von  $\text{Ag}_2\text{O}$  vermuthet; nach späteren Versuchen (E. A. Schneider, B. 25. 1440) wurde diese Vermuthung wieder aufgegeben, weil der bei der Fällung einer Lsg. von kolloidalem Ag mit HCl entstehende Niederschlag ausser Ag und  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  (?) auch AgCl enthält und die Bildung des letzteren nur unter Freiwerden von H möglich wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr wird H zum Theil vom Ag occludirt, zum Theil durch den in der Flüss. absorbirten O als  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden; die Hauptmenge des H wird zur Reduktion des in der Flüss. vorhandenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verbraucht, und wächst deshalb die Menge des gefällten AgCl mit der Menge des vorhandenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; der für die Occlusion durch Ag, Oxydation durch absorbirten O und für die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verbrauchte H entspricht der bei der Bildung von AgCl aus Ag freiwerdenden Menge. Barns und E. A. Schneider (O. 8. 278) halten die nach Carey Lea mit  $\text{FeSO}_4$  und Natriumcitrat bereiteten Lsgn. von kolloidalem



Ag für Suspensionen äusserst kleiner Ag-Theilchen in  $H_2O$ ; die Messung des elektrischen Leitungsvermögen solcher Lsgn. ist schwierig, weil es bisher unmöglich war, die Lsgn. frei von fremden, elektrolytisch leitenden Beimischungen zu erhalten. Durch Differentialversuche über die Leitungsfähigkeit von Flüss., in denen das Verhältniss von Ag zu den Verunreinigungen variierte, wurde gefunden, dass das Leitungsvermögen unabhängig vom Ag-Gehalte war, mit der Menge der Verunreinigungen jedoch zunahm; dass somit die Ag-Theilchen mechanisch schwebend im  $H_2O$  vertheilt sein müssen; wären dieselben als Mol. darin vorhanden, so müsste metallische Leitung nachweisbar sein, was weder für die Lsgn. noch für die durch Eintrocknen der Lsgn. entstehenden Ag-Spiegel zutrifft. Durch Untersuchung der Erscheinungen der Sedimentation unter Anwendung eines Koagulationsmittels konnte die Grösse der Ag-Theilchen in kolloidalen Lsgn. zu beiläufig der siebzigfachen Grösse eines  $H_2O$ -Mol. berechnet werden. Da auch das optische Verhalten, die optische Polarisation, das thermische Verhalten, die Diffusions- und Gefrierpunktsbeobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hinweisen, dass das kolloidale Ag nur äusserst fein vertheiltes gewöhnliches Ag ist, so liegt für die Annahme einer allotropen Modifikation von Ag kein zwingender Grund vor. Nach Oberbeck (P. A. [2] 46. 265) zeigt das nach Carey Lea dargestellte goldgelbe, allotrope Ag fünf Monate nach seiner Darstellung eine Leitfähigkeit von 0,140 bis 0,242, das blaugrüne eine solche von 0,003 bis 0,046, wenn die des Hg gleich 1 gesetzt wird; die Leitungswiderstände nehmen von der Darstellung an stetig, zuerst schneller, später langsamer ab; die Dicke der auf Pappe aufgetragenen Schichten betrug 40 bis  $90 \times 10^{-5}$  mm; alle Wirkungen, die nach Carey Lea das allotrope Ag dem gewöhnlichen Ag ähnlicher machen, erhöhen die Leitfähigkeit und ist durch Aenderungen im Leitvermögen die Aenderung der Molekularstruktur schon nachweisbar, wenn äusserlich auch keinerlei Veränderung wahrnehmbar ist. Nach einer späteren Mittheilung Oberbeck's (P. A. [2] 1892. 353) sind bezüglich des Leitvermögens zu unterscheiden: 1. der aus  $AgNO_3$  und  $FeSO_4$  und Seignettesalz spontan entstehende gold- oder kupferfarbene, auch glanzlose, graue bis braune Niederschlag; 2. der aus  $AgNO_3$  mit  $FeSO_4$  bei Gegenwart von  $NaNO_3$  entstehende, in  $H_2O$  mit rother Farbe lösl. und daraus durch Neutralsalze fällbare hellblaue, olivengrüne, auch goldfarbene Niederschlag; 3. der aus  $AgNO_3$  mit  $NaOH$  und Dextrin entstehende, in  $H_2O$  mit tiefdunkelrother Farbe lösl., durch  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  fällbare glänzend gelbgrüne, blaugrüne, auch hellblaue Niederschlag; 4. der aus  $AgNO_3$  mit  $Na_2CO_3$  und Tannin entstehende hellblaue Niederschlag. Von diesen sind 1 und 2 leitend, 3 und 4 dagegen nicht; durch Druck gehen sämmtliche vier Arten in gewöhnliches, metallglänzendes, weisses Ag über. Erhöhung der T. veranlasst bei den auf Kartonpapier mit dem Pinsel aufgetragenen Streifen der Niederschläge Farbenwechsel, verändert in noch höherem Masse deren Leitvermögen; 1 und 2, die schon bei gewöhnlicher T. leiten, erlangen nach Erhöhung der T. ein höheres Leitvermögen, nach einigen Tagen wächst der Widerstand von neuem; bei 1 lässt sich der Widerstand viel mehr herabmindern als bei 2. Der Niederschlag 3 wird nach dem Erwärmen auf  $60^\circ$  wenig, nach dem Erwärmen auf  $160^\circ$

etwas besser leitend; der Niederschlag 4 ändert auch durch Erwärmen sein Leitvermögen nicht, leitet überhaupt nicht. Belichtung setzt den Leitungswiderstand namentlich von 1 erheblich herab. Durch Eintauchen der Streifen in Säuren, Abspülen in  $H_2O$  und Trocknen derselben an der Luft wird der Widerstand um so mehr verringert, je konzentrierter die Säuren sind; am merklichsten ist diese Erscheinung bei 3;  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  verhalten sich in diesem Punkte ziemlich gleich. Salze, wie  $CuSO_4$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $NiSO_4$ , verringern den Widerstand von 1, 2 und 3 nur wenig; Halogensalze wirken stark ein, diejenigen von Metallen mit nur einer Oxydationsstufe verhalten sich anders als die von Metallen mit zwei Oxydationsstufen; Streifen des Niederschlages 4 werden weder durch Säuren, noch durch Salzlsgn. leitend. Feuchtigkeit erhöht den Leitungswiderstand sehr stark, durch Trocknen geht derselbe auf seinen ursprünglichen Werth zurück. Biegen der Streifen in der Weise, dass das Ag auf der konvexen Seite liegt, erhöht den Widerstand in Folge der Entfernung der Mol. von einander; biegt man die Streifen dagegen so, dass das Ag auf der konkaven Seite sich befindet, so wird der Widerstand wegen Näherung der Mol. an einander vermindert. Die von Barns und E. A. Schneider (P. A. [2] 48. 327) später mit kolloidalem Ag von grösserer Reinheit wiederholten Versuche bestätigen ihre oben mitgetheilten Resultate, die geringe nachweisbare Leitfähigkeit der Ag-Spiegel wird auf Rechnung der nicht ganz zu entfernenden Verunreinigungen sowie der beim Trocknen sich bildenden Spuren von normalem Ag gesetzt; gegenüber der Ansicht Oberbeck's werden im kolloidalen Ag nicht Komplexmoleküle, sondern Körperchen von gewöhnlichem Ag angenommen; vergl. diesbezüglich noch Oberbeck (P. A. [2] 48. 745).

Da den Versuchen Oberbeck's (l. c.) zufolge amorphes Ag ein geringeres Leitvermögen als gewöhnliches besitzt und manche Ag-Spiegel mit der Zeit eine Verringerung ihres Leitungswiderstandes zeigen, so vermuthet Lüdtkke (P. A. [2] 50. 678) auch im Ag-Spiegel eine allotrope Modifikation. Der Leitungswiderstand eines frisch bereiteten Spiegels war 158 Ohm, nach 39 Tagen nur 14,7 Ohm; Spiegel nach Böttger und Petitjean dargestellt zeigen eine erhebliche Abnahme des Widerstandes, solche nach Liebig und Martin bereitet dagegen nicht; Wärme, Licht, Chemikalien, Druck vermehren die Leitfähigkeit von Spiegeln mit grossem Widerstand erheblich; besonders wirksam sind verd. Säuren, Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide; Ag-Salze sind auf allotropes Ag ohne Wirkung. Allotropes Spiegel-Ag ruft, wie andere allotrope Ag-Präparate, in verd. Säuren und den meisten Salzlsgn. eine elektromotorische Kraft hervor, die von 0,1 Volt nach 5 Minuten auf 0,075 Volt herabgeht; das allotrope Ag ist dabei der + Pol. Durch andere Mittel schon früher veränderte Spiegel geben Werthe von nahezu 0; in  $AgNO_3$ -Lsg. ist das allotrope Ag ebenfalls der + Pol, die elektromotorische Kraft = 0,007 bis 0,010 Volt; das Spiegel-Ag gleicht in seiner ursprünglichen Form durchaus dem festen kolloidalen Ag. Meldola (Ch. N. 64. 283) hält (sehr richtig) die Existenz des allotropen Ag so lange für nicht bewiesen, bis es gelingt, dasselbe rein, d. i. mit 100% Ag-Gehalt darzustellen.



## Silber und Sauerstoff.

Mit Sicherheit bekannt sind  $\text{Ag}_2\text{O}$  Silberoxyd, und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  Silberhyperoxyd, zweifelhaft oder nicht existirend  $\text{Ag}_4\text{O}$  Silbersuboxyd, fraglich die Oxyde  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ .

### Silbersuboxyd.

#### Silberoxydul.

#### $\text{Ag}_4\text{O}$ (?).

**Bildung.** Durch Reduktion von festen oder in  $\text{NH}_3$  gelösten  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salzen mit H; besonders von kalter Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  in  $\text{NH}_3$ , von warmer Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  oder  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (Wöhler, A. 114. 119). Aus auf  $90^\circ$  erw. Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  fällt beim Einleiten von H ein schwarzer Niederschlag; unter dem Mikroskope sind darin Octaëder von metallischem, in  $\text{NH}_3$  unlösl. Ag neben weissem, unverändertem, in  $\text{NH}_3$  lösl. Salz kenntlich; gleiches Verhalten zeigen die beiden anderen Salze (Muthmann, B. 1887. 983). Oxalsaures, citronensaures, mellithsaures Silberoxyd färben sich im H-Strome bei  $100^\circ$  gelb bis braun; aus Silberoxydcitrat wird eine dunkelweinrothe, wässrige Lsg. erhalten, die mit KOH einen schwarzen, nach dem Trocknen durch Druck Metallglanz zeigenden Niederschlag gibt; beim Erhitzen zerfällt dieser in Ag und O, mit Oxysäuren in Ag und  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salz, mit HCl gibt er ein graues Pulver, vielleicht  $\text{Ag}_4\text{Cl}$  (Wöhler, A. 30. 1). Die portweinrothe Lsg. scheint einen fein vertheilten Körper in Suspension zu enthalten, der Niederschlag ist ein Gemenge von Ag und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Newbury, Am. 8. 196; Bailey und Fowler, Soc. 51. 416); das Citrat wird bei  $108^\circ$  bei Luftzutritt unter heftiger Reaktion zersetzt, die zurückbleibende, graue Masse nimmt beim Reiben im Achatmörser Metallglanz an, gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  keine rothe Lsg., in einem indifferenten Gase auf dem Wasserbade erh., bleibt das Citrat unverändert; beim Ueberleiten von H über auf  $100^\circ$  erh. Citrat tritt Zersetzung ein;  $\text{NH}_3$  gibt die erwähnte rothe Lsg.; indifferente Salze,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , fallen unter Entfärbung der Flüss. schwarzes, metallisches Ag; bei allmählichem Zusatz von  $\text{KNO}_3$  geht die Farbe von Roth in Gelb und Grün über, schliesslich erfolgt ebenfalls Entfärbung; durch Zusatz von wenig  $\text{NH}_3$  und sofortiges Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  kann von vornherein eine grüne Lsg. erhalten werden, die sich mit Salzen wie die rothe Lsg. entfärbt; beiden Lsgn. wird durch Thierkohle die färbende Substanz entzogen; dieselbe dialysirt nicht; durch Dialyse gereinigte rothe Lsg. ist Monate lang haltbar. Aus mit Gummi vermischter Lsg. fällt Alk. die färbende Substanz zusammen mit Gummi; beim Frieren wird Ag ausgeschieden; das färbende Prinzip kann sonach keine Ag-Verbindung, sondern nur Ag in kolloidaler Form sein (Muthmann l. c.). — Aus der Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  scheidet sich an der Luft ein graues, glänzendes, im durchfallenden Lichte lebhaft gelbes Pulver aus, das beim Erhitzen unter

Schmelzen in Ag und O zerfällt (Faraday, A. ch. 9. 106); es entsteht nur verändertes, überdies etwas Knallsilber enthaltendes  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Bailey und Fowler l. c.). —  $\text{Ag}_2\text{O}$  entsteht ferner bei der Einwirkung von Wasserdämpfen auf  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  (siehe dieses) bei  $180^\circ$  (Guntz, C. r. 112. 861). — Durch Reduktion von neutralen oder angesäuerten Lsgn. von  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{SO}_2$  entstehende rothe Lsgn. sollen  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_4\text{O}$ -Salz enthalten (von der Pfordten, B. 1885. 1407). Bildet sich auch durch Reduktion mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (von der Pfordten l. c.); mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in neutraler oder wenig  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsg. nach:  $8\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_3 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$  (unterphosphorsaures) +  $8\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; zerfällt sehr rasch, wobei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entsteht (Sänger, A. 232. 14); die Reaktion verläuft je nach der Konzentration verschieden; in verd. Lsgn. tritt schön rothe Färbung mit Ausscheidung von wenig Niederschlag ein, bei grösserer Konzentration bildet sich etwas  $\text{AgNO}_2$ , weiterhin ein brauner bis schwarzer Niederschlag, der aus einem in  $\text{NH}_3$  mit rother Farbe lösl. Körper und darin unlösl.  $\text{Ag}_4\text{O}$  besteht; durch Zusatz von  $\text{NaOH}$  gut dekantirbar und filtrirbar (von der Pfordten, B. 1887. 1458). — Beim wiederholten Kochen von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  mit konz.  $\text{NaOH}$  entsteht  $\text{Ag}_4\text{O}$  neben Ag nach:  $2\text{Ag}_3\text{AsO}_4 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_2 + \text{As}_2\text{O}_5$ ; das schwarze Pulver gibt mit  $\text{HCl}$   $\text{AgCl}$  und Ag; auch beim Erhitzen von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  unter Schwarzfärbung und vorübergehender Bildung von  $\text{Ag}_4\text{O}$  nach:  $4\text{Ag}_3\text{AsO}_4 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_2 + 2\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$  (Wöhler, A. 101. 363). Die beim Einleiten von  $\text{AsH}_3$  in verd. neutrale Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  vor der Abscheidung von metallischem Ag eintretende Gelbfärbung soll von in Lsg. befindlichem  $\text{Ag}_4\text{O}$ -Salz herrühren (Otto, A. P. [3] 21. 583). — Aus  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Bunsen); das so fällbare schwarze Pulver ist ein Gemenge variabler Mengen von Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Sb, enthält vielleicht eine Verbindung von Ag und Sb (Pillitz, Fr. 27. 496). — Aus  $\text{AgNO}_3$  mit alkalischer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  (Rose, P. A. 85. 304); der schwarze Niederschlag enthält Ag und wasserhaltiges  $\text{SnO}_2$  (Pillitz l. c.). — Aus Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Geuther); aus  $\text{NH}_3$ -haltiger Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  (Rose l. c.). —  $\text{Ag}_4\text{PO}_4$  und  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  geben mit  $\text{FeSO}_4$  ein Gemenge von Ag und  $\text{Ag}_4\text{O}$  (Wöhler l. c.). — Aus verd. Lsg. von weinsaurem Natron  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$  fällt  $\text{AgNO}_3$  nicht sofort  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_6$ , sondern erst beim Ueberschreiten einer gewissen Grenze; wird vorher zur klaren Lsg. verd. Alkali gegeben, so fällt zuerst sich lösendes, braunes  $\text{Ag}_2\text{O}$ , bei weiterem Zusatze wird die Flüss. gelb, röthlich, dann tiefroth, und ein langsam sich absetzender, nicht filtrirbarer, mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  auch nicht dekantirbarer, schwarzer Niederschlag, der ein  $\text{Ag}_4\text{O}$ -Salz sein soll, scheidet sich ab, die überstehende Flüss. wird farblos; auf  $2\text{AgNO}_3$  sind  $3\text{NaOH}$  nöthig. Durch Zusatz von mehr  $\text{NaOH}$  wird der Körper leicht dekantirbar und filtrirbar, ist dann  $\text{Ag}_4\text{O}$  (von der Pfordten, B. 1887. 1458). — Beim längeren Stehen einer mit Pepton versetzten Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  bildet sich eine tiefdunkle, portweinrothe Lsg., die beim Durchleiten von ozonisirter Luft wieder farblos wird; die rothe Lsg. kann somit nicht von gelöstem Ag herrühren (Drechsel, B. 1887. 1455).

Eigenschaften. Graues, glänzendes (Faraday l. c.), schwarzes (Wöhler, Rose, Bunsen) Pulver; tiefschwarzer, amorpher, beim



Trocknen zersetzlicher Körper (von der Pfordten l. c.); in saurer Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  vollkommen als  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salz lösl., metallisches Ag ist angeblich darin unlösl. Das Verhältniss von Ag und O, aus der Ag-Bestimmung und der zur Oxydation benöthigten  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. gefunden, ist 4:1,05 bis 1,07. In der Kälte und Wärme unlösl. in  $\text{NH}_3$ , Essigsäure;  $\text{H}_2\text{O}$  ist in der Kälte ohne Wirkung, zersetzt es aber in der Wärme; löst etwas mit grünlicher Farbe;  $\text{HCl}$  zersetzt es in  $\text{AgCl}$  und Ag (Wöhler, von der Pfordten),  $\text{HFl}$  löst etwas Ag, die Hauptmenge bleibt ungelöst,  $\text{SO}_2$  verändert es nicht, verd. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzen es momentan,  $\text{HNO}_3$  löst es leicht,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , ebenso alkalisches  $\text{SnCl}_2$  sind ohne Wirkung,  $\text{HCN}$  zersetzt langsamer als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  langsam, noch schwächer wirken  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ , ganz allmählich wirken  $\text{KJ}$  unter Bildung von  $\text{AgJ}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ohne Wirkung sind die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden;  $\text{KMnO}_4$  oxydirt es in neutraler Lsg., ohne dass Ag gelöst wird, Hg ist ohne Wirkung (von der Pfordten). Die nach von der Pfordten zur Unterscheidung von Ag und  $\text{Ag}_2\text{O}$  benutzte Oxydirbarkeit von  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei Luftabschluss, während Ag nur bei Luftzutritt oxydirbar sein soll, ist nicht zutreffend, da Ag von  $\text{KMnO}_4$  bei Luftzutritt, im Vakuum, auch in  $\text{CO}_2$ -Atm. glatt oxydirt wird (Friedheim, B. 1888. 307); von der Pfordten (B. 1888. 2288) nimmt sodann die Existenz eines  $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O}$  an.

**Silberhydroxydul**  $\text{Ag}_2(\text{OH})_2$ . Blankes Ag-Blech geht in neutraler Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Entwicklung von O als solches nach:  $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ag}_2(\text{OH})_2$  in Lsg.; die Lsg. wird an der Luft braunroth, trübt sich durch ausgeschiedenes, feinvertheiltes Ag; nach dem Abdampfen löst  $\text{H}_2\text{O}$  das Hydrat unter Hinterlassung von krystallinischem, roth durchscheinendem Ag; die Lsg. wird von  $\text{KOH}$  schwarzbraun, durch  $\text{HCl}$  nach einiger Zeit als  $\text{Ag} + \text{AgCl}$ , durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht gefällt. Entsteht auch aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Entwicklung von O (Weltzien, A. 142. 105).

### Silberoxyd.

$\text{Ag}_2\text{O}$ ; MG. 231,28; 100 Thle. enthalten 93,10 Ag, 6,90 O.

**Bildung.** Ag oxydirt sich selbst nahe seinem Sied. weder in trockener, noch feuchter Luft, gibt bei der Dest. im Knallgasgebläse mit Ueberschuss von O einen gelben Beschlag von  $\text{Ag}_2\text{O}$  (vergl. bei Ag). Direkte Oxydation von Ag erfolgt im auf  $300^\circ$  erh. Glasrohre durch den aus  $\text{KMnO}_4$  entwickelbaren O bei mehr als 15 Atm. Druck; die Menge des gebildeten  $\text{Ag}_2\text{O}$  wächst einige Tage lang; vollständige Oxydation gelingt nicht (Le Chatelier, Bl. [2] 48. 342). Feinvertheiltes Ag nimmt im O-Strome bei der T. des erweichenden Glases O auf und gibt gelbes bis braunes  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Silikat (Stas l. c.). Reines Ag einige Stunden in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  eingetaucht, ist nicht mehr amalgamirbar; Regen- oder Brunnenwasser wirken nicht so; in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  eingetauchtes Ag erhält die Amalgamirbarkeit wieder durch Eintauchen in Regen- oder Brunnenwasser, Essigsäure, Lsg. von  $\text{FeSO}_4$ , durch Erhitzen auf ca.  $250^\circ$ , somit muss oberflächliche Oxydation angenommen werden

(Skey, Ch. N. 35. 203). Wasserdampf wird durch Ag bei Weissglut zerlegt, das Ag zeigt durch Aufnahme (wohl Absorption) von O die Erscheinung des Spratzens (Regnault, A. ch. 62. 367). Eine Ag-Platte als +Pol in einer Lsg. von  $\text{KNO}_3$ , durch die der Strom von mehreren Bunsen'schen Elementen geht, gibt  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Wöhler, A. 146. 264). Ag wird von  $\text{HNO}_3$  bei gewöhnlicher T., von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Siedehitze unter Bildung von  $\text{SO}_2$  zu den entsprechenden Salzen gelöst; von schmelzenden Alkalien, auch Nitraten, bei Luftzutritt fast nicht oxydirt. In siedender Lsg. von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lösl. unter Bildung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$ , die sich beim Abkühlen wieder zu den ursprünglichen Körpern umsetzen (Vogel, J. pr. 20. 362). Darstellung. Durch Füllen von wässriger Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  mit Cl-freiem Alkali oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., Waschen und Trocknen des Niederschlages bei mässiger T.; durch Kochen von frischgefälltem  $\text{AgCl}$  mit  $\text{KOH}$ -Lsg. vom SG. 1,25 bis 1,30, Waschen und Trocknen des Niederschlages (Gregory); die Zersetzung ist wegen Zusammenbackens des  $\text{AgCl}$  leicht unvollständig, das vollständige Auswaschen bis zur Entfernung alles  $\text{KOH}$  schwierig (Stas l. c.). Durch Verdunsten einer aus  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NaOH}$  erhaltenen Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  wird violettes, am Lichte dunkel werdendes, krystallin. Oxyd erhalten (Vogel).

Eigenschaften. Braunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver (Berzelius); durch Elektrolyse erhalten, sehr zartes, rein schwarzes oder bläulichschwarzes Pulver (Gregory), das durch Fällung erhaltene ist kein Hydrat (Rose, P. A. 85. 304); bei  $50^\circ$  getrocknet enthält es noch 2,3%  $\text{H}_2\text{O}$ , ist bei  $100^\circ$  wasserfrei (Schaffner, A. 51. 168). SG. 7,143 (Herapath), 7,250 (Boullay), 8,2558 (Karsten). Von widrigem, metallischem Geschmack (Proust, Buchholz); in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl., verleiht diesem alkalische Reaktion und den Geschmack (Buchholz, Beitr. 2. 5; Fischer, Kastn. 9. 356). 1 Thl.  $\text{Ag}_2\text{O}$  bedarf 3000 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  zur Lsg. (Bineau, C. r. 41. 509); die Lsg. färbt sich am Lichte röthlich, trübt sich anfangs mit  $\text{CO}_2$ , Ueberschuss von  $\text{CO}_2$  klärt sie (Wetzlar, Schw. 53. 102). Die durch rothes Lackmus-, auch frisch bereitetes Kurkumapapier nachweisbare alkalische Reaktion rührt nicht von Alkali her (Vogel, N. Rep. Pharm. 20. 93). Die Bildungswärme für 1 Aeq.  $\text{Ag} + 0,5\text{O} = 3500$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667); für  $(\text{Ag}^2\text{O}) = 5900$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381). Die Neutralisationswärmen sind für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HClAq}) = 42380$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, \text{H}^2\text{SO}_4\text{Aq}) = 14490$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HNO}_3\text{Aq}) = 10880$  cal. (Thomsen, P. A. 143. 354 bis 396, 497 bis 534); für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 41800$  cal., für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HBr} = 51200$  cal., für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HI} = 64200$  cal. (Berthelot, A. ch. [2] 29. 271); für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$  verd. für 1 Aeq. 5200 cal. (Berthelot, C. r. 78. 1177).

Zerfällt am Lichte in Ag und O (Rose, P. A. 85. 317). Nach Carey Lea (Sill. [3] 44. 249) enthält durch 20 Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei  $100^\circ$  getrocknetes  $\text{Ag}_2\text{O}$  noch etwas  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,57% Ag weniger als die Formel verlangt; durch fünfstündiges Erhitzen auf  $160$  bis  $165^\circ$  tritt unter neuerlichem Gewichtsverlust wieder Gewichtskonstanz ein, doch hat dabei schon die Zersetzung begonnen, und werden 0,22% Ag mehr, als der Formel entsprechen, gefunden; schon vor



vollständiger  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe tritt Verlust an O ein, solches  $\text{Ag}_2\text{O}$  gibt mit HCl violettes Photochlorid. Beim Erhitzen beginnt der Zerfall schon bei  $250^\circ$  (Rose l. c.); die Spannung des O ist kleiner als 15 mm (Joulin, Bl. [2] 19. 345); bei  $300^\circ$  ist der Druck von 15 Atm. die obere Grenze der Dissociationsspannung, dieselbe liegt zwischen 10 und 15 Atm.; unter Druck erfolgt die Zersetzung äusserst langsam; derselbe steigt in 3 Tagen bis 10 Atm., bleibt dann konstant; bei diesem liegt die T. der schnellen Zersetzung zwischen  $400$  und  $450^\circ$ , bei gewöhnlichem Drucke müsste sie  $150$  bis  $200^\circ$  sein (Le Chatelier, Bl. [2] 48. 342). Da beim raschen Abkühlen eines Gemenges von Ag-Dampf und Luft  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Ag erhalten werden (Deville und Debray, J. 1859. 256), dabei die Bildung von  $\text{O}_3$  und etwaige Einwirkung desselben nicht nachweisbar sind, muss  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Dampfform existiren können (Troost und Hautefeuille, C. r. 84. 946). H reduziert es schon bei  $100^\circ$  zu Ag (Wöhler, A. 30. 4).  $\text{H}_2\text{O}_2$  soll es nach:  $3\text{Ag}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ag}_4\text{O}_3 + \text{Ag}_2 + \text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  zersetzen (Berthelot, Bl. [2] 34. 135). Cl bildet AgCl, AgClO, AgClO<sub>2</sub> und HClO (Stas l. c.). Chloride, ebenso Bromide und Jodide der Alkalimetalle geben mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  AgR und freies Alkali; beim Kochen wird Alkalichlorid theilweise regenerirt; Erdalkalichloride verhalten sich gleich; aus  $\text{MgCl}_2$  wird alles Mg als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefällt. HClO gibt AgCl, O und etwas Cl (Balard), in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltes J gibt AgJ und  $\text{HJO}_3$  (Naquet, Bl. 1860. 27. Januar). S und  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre reagiren nach:  $4\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{S} + \text{Aq} = 3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Aq}$  (Senderens, C. r. 104. 58); beim Schütteln von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit Schwefelblumen und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht etwas  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Geuther, A. 226. 232);  $\text{Na}_2\text{S}_3$  gibt nur  $\text{Ag}_2\text{S}$ , S und NaOH, kein Dithionat (Geuther l. c.).  $\text{SO}_2$  in wässriger Lsg. reduziert es selbst in der Wärme nur unvollständig, daneben entsteht  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Vogel). Sulfate der Alkalien sind ohne Wirkung. Nitrate der Alkalien lösen in wässriger Lsg. etwas  $\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  löst nicht,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  reichlich ohne Fällung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ist ohne Wirkung.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  reduziert es zu Metall. Saure Karbonate der Alkalien gehen in neutrale Salze über. Sn, Zn, Cd, Cu reduzieren in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltes  $\text{Ag}_2\text{O}$  vollständig, Hg und Fe nicht (Fischer, P. A. 10. 605). Aus Salzlsgn. werden vollständig gefällt die Hydroxyde von Bi, Be, Zn, Cu, Hg, Al, Fe, Co, Cr; unvollständig die von Cd, Pb, Y, Ni (Rose, A. B. 1857. 245); vollständig zersetzt werden:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$ ; fast vollständig  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; theilweise  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ; fast nicht zersetzt  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ; aus  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$  entstehen die Metalle neben AgCl; mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  soll  $\text{Ag}_4\text{Cl}_2$  entstehen.  $\text{As}_2\text{S}_3$  wird nicht zersetzt, leicht dagegen die Salze der Alkaloide (Vitali, L'Orosi 13. 335). Durch Kochen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit Stärke durch einige Augenblicke und nachfolgende Behandlung mit HCl entsteht kein weisses, sondern gefärbtes AgCl, sogen. Photosalz (Caray Lea, Sill. [3] 33. 349; vergl. bei den Halogenverbindungen).

Salze des  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Sulfat und Nitrat entstehen durch Lösen des Metalls in den betreffenden Säuren, die übrigen durch Sättigen der Säuren mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder durch Doppelzersetzung; die Salze mit ungefärbten Säuren sind meist farblos, manche, wie AgBr, AgJ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,



$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  gefärbt; am Lichte zum Theil beständig, zum Theil sich schwärzend. Die in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. reagiren neutral, haben metallischen Geschmack, sind giftig; die Salze flüchtiger Säuren verlieren in höherer T. die Säure, geben weiterhin Ag neben O, beim Schmelzen mit Alkalikarbonat geben alle metallisches Ag; mit H zersetzen sie sich in Lsg. unter Abscheidung von Ag (Renault, A. ch. [3] 2. 159; Beketoff, C. r. 48. 442, auch J. 1865. 13; Brunner, P. A. 122. 153; Pellet, B. 7. 656); zersetzen sich nur mit H, der Spuren von  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  enthält (Renault, C. r. 76. 384), mit Sulfiden von Pb, Cu, Fe bei Anwendung von  $\text{AgNO}_3$  oder Silberacetat; in  $\text{NH}_3$ -haltigen Lsgn. fällt nur  $\text{Cu}_2\text{S}$ , die übrigen auch beim Erwärmen nicht (Skey, Ch. N. 23. 232);  $\text{SO}_2$  zersetzt beim Kochen, nachdem intermediär  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  entstanden (Rose); alkalisch gemachte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reduziert auf Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{AgCl}$  leicht (Geuther, A. 114. 121); Te wirkt sehr wenig ein (Fischer, P. A. 6. 63); P reduziert  $\text{AgNO}_3$  in verd. Lsg. schneller als in konz.; der mit P-Dampf, auch  $\text{PH}_3$  in neutraler Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  entstehende Niederschlag ist P-haltig (Fresenius und Neubauer, Fr. 1. 340); eine mit einem Ag-Streifen umwundene P-Stange bedeckt sich in konz. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  nach Wochen mit einer Schicht von krystallin. Ag (Wicke, A. 82. 145);  $\text{PH}_3$  zersetzt Lsgn. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$ , der anfangs voluminöse, braune, aus Ag bestehende Niederschlag nimmt nach einiger Zeit metallisches Aussehen an (Rose, P. A. 14. 184);  $\text{H}_3\text{PO}_2$  wirkt (Dulong) schon in der Kälte (Wurtz);  $\text{H}_3\text{PO}_3$  nach einiger Zeit unter Bildung eines braunen bis schwarzen Niederschlages, der  $\text{Ag}_2\text{O}$  sein soll (siehe dieses); Ag setzt sich als metallischer Beschlag auf das Glas ab (Rose); As wirkt auf wässerige und alkoholische Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ , Sb nur auf wässerige Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  und auf in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ; Bi wirkt auf diese beiden Salze, nicht auf  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; Sn auf wässerige, nur wenig auf alkoholische Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ ; auf trockenes  $\text{AgNO}_3$ , auf Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , auf in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ; ebenso wirkt die Legirung von Ag und Sn (Fischer l. c.);  $\text{SnCl}_2$  fällt anfangs  $\text{AgCl}$ , weiterhin schwarzes  $\text{Ag}_2\text{O}$  (?), alkalisches  $\text{SnCl}_2$  ein Gemenge von Ag und  $\text{AgCl}$  (Rose l. c.); Zn, Cd, Pb, Cu zersetzen, am schnellsten Pb (Fischer l. c.);  $\text{Cu}_2\text{O}$ , in verd. Ag-Lsg. unter Erwärmen eingetragen, löst sich und fällt bald krystallin. Ag (Geuther, A. 114. 121); dabei entsteht fadenförmiges Ag (Gladstone, B. 5. 817);  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  fällt gewöhnliches Ag. Wie die Metalle wirken auch Legirungen wie Messing, Silberzink, Silberblei (Fischer); Hg, Mn, Fe verhalten sich wie die anderen Metalle (Fischer).  $\text{Mn(OH)}_2$ , neben  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus einer Lsg. von MnO- und  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salz mit Alkali gefällt, gibt Ag und  $\text{MnO}_2$ , die sich in Säuren zu den ursprünglichen Salzen wieder lösen (Wöhler, P. A. 41. 344);  $\text{FeSO}_4$  fällt aus  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$  bei Gegenwart von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rein weisses (Rose), krystallin.-pulveriges (Proust, Buchholz) Ag, in der siedenden Flüss. wieder lösl.; die Fällung ist angeblich unvollständig (Wetzlar), enthält basisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Salz (Giese, Vogel); über aus mit  $\text{NH}_3$  versetzter Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  entstehendes  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$  siehe bei Rose; UO, durch Glühen von Oxalat, nicht durch Reduktion von  $\text{UO} \cdot \text{U}_2\text{O}_3$  bereitet, reagirt nach:  $\text{AgNO}_3 + \text{UO} = \text{Ag} + \text{UONO}_2$  (Ebelmen, A. ch. [3] 5. 219). Organische Substanzen, besondere



die niedrigen Fettsäuren, Aldehyde, Aether, Zucker, ätherische Oele u. s. w. reduzieren Ag-Salze entweder im Sonnenlichte oder beim Erhitzen (Rumford, Scher. 2. 3; Drayton, D. 93. 137; Stenhouse, Phil. Mag. [3] 26. 233; Vohl, D. 112. 237; Liebig, A. 98. 132); auf diesem Verhalten beruht eine Art der Versilberung auf nassem Wege (vergl. darüber D. 202. 76; Siemens, A. P. [2] 150. 233).

Nachweis des Ag in  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salzen. HCl und lösl. Chloride fällen weisses, käsiges, am Lichte violett werdendes, in  $\text{HNO}_3$  unlösl., in verd.  $\text{NH}_3$  lösl.  $\text{AgCl}$ ; lösl. etwas in konz. HCl, leichter in erw. Lsgn. von Alkalichloriden; daraus durch  $\text{H}_2\text{O}$  fällbar. Cl bildet  $\text{AgCl}$  neben  $\text{HClO}$  (Naquet, Bl. 1860. 126). HBr und Bromide fällen in  $\text{HNO}_3$  unlösl., in verd.  $\text{NH}_3$  wösl., in warmem, konz.  $\text{NH}_3$  lösl., gelblichweisses  $\text{AgBr}$ ;  $\text{KBrO}_3$  weisses  $\text{AgBrO}_3$ ; HJ und Jodide gelblichweisses, in  $\text{HNO}_3$  und konz.  $\text{NH}_3$  so gut wie unlösl., durch  $\text{NH}_3$  jedoch weiss werdendes  $\text{AgJ}$ ; J fällt  $\text{AgJ}$  und  $\text{AgJO}_3$  (Naquet l. c.), Jodstärke wird entfärbt (Pisani);  $\text{NaJO}_3$  fällt weisses  $\text{AgJO}_3$ .  $\text{H}_2\text{S}$  und lösl. Sulfide fällen aus neutralen, ammoniakalischen, auch schwach sauren Lsgn. schwarzes, in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  u. s. w. unlösl., in  $\text{HNO}_3$  unter Abscheidung von S resp. Oxydation desselben lösl.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; frischgefälltes  $\text{CdS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  fällen gleichfalls  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Anthon, J. pr. 10. 353).  $\text{NH}_3$  fällt aus konz., neutralen Lsgn.  $\text{Ag}_2\text{O}$ , lösl. im Ueberschusse,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gelbes  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  eigelbes  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  braunrothes  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , sämmtlich lösl. in  $\text{HNO}_3$  wie  $\text{NH}_3$ . Alkalihydrat fällt  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Alkalikarbonat gelbes  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  fällt nicht;  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  purpurrothes  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , lösl. in  $\text{HNO}_3$  wie  $\text{NH}_3$ . HCN und lösl. Cyanide fällen weisses, käsiges, in  $\text{HNO}_3$  kaum lösl., in  $\text{NH}_3$ , KCN lösl.  $\text{AgCN}$ ; aus solcher Lsg. ist das Ag durch  $\text{H}_2\text{S}$ , nicht durch Chloride fällbar. KSCN und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fällen weiss,  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  rothbraun. Ueber die Empfindlichkeit der Reaktionen vergl. Harting (J. pr. 22. 52), Lassaigue (J. Ch. méd. 8. 583), Bostock (N. Gehl. 4. 551), Baumann (N. Br. Arch. 29. 214).

**Silberhydroxyd.** Bei der Fällung von  $\text{AgNO}_3$  mit unzureichender Menge von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei gewöhnlicher T. entstehendes  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist bei  $100^\circ$  frei von  $\text{H}_2\text{O}$ , nimmt feucht  $\text{CO}_2$  auf, gibt kein Hydrat (Rose, P. A. 85. 304). Durch Fällung von alkoholischer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  mit alkoholischem KOH bei  $-40^\circ$  entsteht ein weisser Niederschlag, der sich mit steigender T. dunkel färbt; wahrscheinlich  $\text{Ag}(\text{OH})$  (Bruce, Ch. N. 50. 208).

**Verbindungen des  $\text{Ag}_2\text{O}$ .** Mit  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , auch den Oxyden der Erdalkalimetalle verbindet sich  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht. Eine gemischte Lsg. von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{AgNO}_3$  gibt mit überschüssigem KOH einen Niederschlag und ein Zn-freies Filtr.; der Niederschlag enthält wechselnde Mengen von Zn, die durch KOH nicht in Lsg. gehen; alkalische Lsg. von Zn wird durch wenig  $\text{AgNO}_3$  gefällt (Rose, P. A. 101. 503). Bei der Digestion der wässrigen Lsgn. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder Bleiacetat mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  nimmt dieses wechselnde Mengen von PbO auf; die Lsg. wird nicht Pb-frei (Rose l. c.); wässrige Lsgn. von Ag-Salzen mit überschüssigen Pb-Salzlsgn. gemischt geben mit KOH einen gelben PbO-haltigen Niederschlag, dem mehr KOH das PbO entzieht.

(Wöhler, P. A. 41. 344); aus Lsg. von PbO in KOH fällt  $\text{AgNO}_3$  Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung (Rose l. c.); sie sind  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$ , auch  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO}$ ; nach Krutwig (B. 1882. 307, 1264) ist der Niederschlag  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nach Aston (Ch. N. 64. 27. Novbr. 1891) schwankt die Zusammensetzung des durch Fällung erhaltenen Körpers ebenso, wie die des durch Extraktion eines mit NaOH längere Zeit gestandenen Gemisches von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Pb(OH)}_2$ .

**Intermediäre Silberoxyde.**  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  entsteht bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  als schwarze, wasserhaltige, vom gewöhnlichen  $\text{Ag}_2\text{O}$  ganz verschiedene Flocken, die mit verd. Säuren zunächst eine braune Emulsion, dann unter Entwicklung von O gewöhnliche  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salze geben, beim Stehen an der Luft  $\text{CO}_2$  aufnehmen, sich beim Trocknen unter Abgabe von O zersetzen. Entsteht auch aus Ag oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{O}_3$  (Berthelot, C. r. 90. 572). Vielleicht  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_2$ .

$\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Der bei der Elektrolyse von  $\text{AgNO}_3$  schon von Ritter (1804), später von Grotthus (J. 1852. 423) beobachtete und für  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  gehaltene Körper soll  $4\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sein; mit vier Bunsen'schen Elementen wurde binnen 24 Stunden 1 g in Form dicker, schwarzer, abgeplatteter, metallglänzender Nadeln erhalten, die bei gewöhnlicher, rascher in höherer T. unter Abgabe von O zerfallen (Berthelot, C. r. 90. 653); vergl. bei  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

### Silberhyperoxyd.

$\text{Ag}_2\text{O}_2$  scheint bis jetzt noch nicht rein erhalten worden zu sein. Entsteht bei der Elektrolyse einer konz., wässerigen Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  am + Pole, während am — Pole metallisches Ag abgeschieden wird (Ritter 1804); eine Grove'sche Säule liefert es rascher, eine Volta'sche bei 60 Paaren langsamer, aber besser kryst. (Wallquist, J. pr. 31. 179); vier Bunsen'sche Elemente geben mit einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{AgNO}_3$  in 8 bis 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  in weniger als einer Stunde 1 bis 2 g  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  gibt nur sehr wenig, aus  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  und Silberacetat entsteht es nicht (Fischer, J. pr. 33. 237); über eine Modifikation des Apparates zur Abscheidung siehe Mahla (A. 82. 289). — Bei der Einwirkung von  $\text{O}_3$  auf Ag (Schönbein, J. pr. 74. 325), auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Schiel, A. 132. 322). — Bei der Einwirkung des durch den Strom entwickelten O auf eine Ag-Platte, die in mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuertes  $\text{H}_2\text{O}$  oder sehr verd.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. taucht, als + Pol, sich dabei als schwarze Kruste absetzend; weiterhin folgt Entwicklung von O, Abscheidung von Ag am — Pole (Wöhler, A. 146. 263).

$\text{Ag}_2\text{O}_2$  bildet, aus  $\text{AgNO}_3$  dargestellt, spröde, eisenschwarze Octaeder, zu Nadeln und Säulen vereinigt (Wallquist, Mahla l. c.), wie es scheint Tetraeder (Grotthus, Gilb. 61. 60). SG. 5,474 (Mahla). Enthält stets etwas  $\text{AgNO}_3$ , das es beim Auswaschen an heisses  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt (Fischer, Mahla); kleine, dunkle, glänzende Octaeder, die im Mittel 95,96%  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  enthalten (Schucht, Fr. 1883. 485); das von Fischer untersuchte entspricht ziemlich genau  $2\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; das von Mahla  $5\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; enthält, mit der Pumpe durch kaltes und warmes  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt, noch immer  $\text{AgNO}_3$ ; nur 62,144%.



$\text{Ag}_2\text{O}_2$  (Hampe, Ch. Z. 14. 1777). Lange Zeit trocken im geschlossenen Robre aufbewahrt, war dasselbe einmal spontan mit sehr grosser Heftigkeit explodirt (Hampe). Aus  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  erhalten nicht deutlich krystallin.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltig, im Verhalten dem aus  $\text{AgNO}_3$  ähnlich (Fischer, J. pr. 32. 108), das nach Wöhler dargestellte bildet eine amorphe, schwarze Kruste.

Verliert bei  $110^\circ$  unter wirbelnder Bewegung O, hinterlässt Ag und in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.  $\text{AgNO}_3$  (Mahla l. c.), verpufft schwach bei  $110^\circ$  (Schucht l. c.), verknistert in der Flamme unter Hinterlassung von Ag (Grotthus l. c.); das aus  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  verknistert nicht (Fischer); hinterlässt beim Glühen Ag. H verändert es bei gewöhnlicher T. nicht, bei geringster Erwärmung damit erfolgt schwache Explosion und Reduktion der ganzen Menge auf einmal (Mahla); HCl entwickelt Cl und bildet AgCl (Ritter, Wallquist); wässrige HClO gibt AgCl, O und etwas Cl (Balard); mit S gemischt verpufft es durch Schlag lebhaft (Grotthus, Wallquist);  $\text{H}_2\text{S}$  entzündet sich damit (Böttger, Z. 1870. 82); in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter O-Entwicklung zu  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  lösl. (Fischer, Wallquist, Mahla); in  $\text{NH}_3$  unter Entwicklung von N zu  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$  lösl. (Grotthus, Mahla, Böttger l. c.); die Entwicklung ist stürmisch (Böttger, B. 1873. 1396). Gibt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter Gasentwicklung AgCl, wird mit heissem NaCl analog unter Bildung von NaOH zersetzt (Fischer), ist in  $\text{HNO}_3$  unverändert lösl. (Fischer), gibt mit Säure vom SG. 1,2 eine portweinrothe Lsg., die beim Erhitzen unter Entwicklung von O farblos wird;  $\text{HNO}_2$ -haltige Säure gibt ohne Entwicklung von O  $\text{AgNO}_3$  (Mahla); beim Eintropfen der Lsg. in sehr verd.  $\text{NH}_3$  tritt vorübergehende Fällung, dann vollständige Lsg. ein, mit konz.  $\text{NH}_3$  entwickelt die Lsg., wie  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  selbst, N ohne Bildung eines Niederschlages, beim Eintropfen in mässig verd. Lsg. von KOH scheidet sich  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ab, das in der alkalischen Flüss. haltbar ist; mitunter auch Fällung von  $\text{Ag}_2\text{O}$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  die entsprechenden  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salze (Rose);  $\text{H}_3\text{PO}_4$  löst es bei gewöhnlicher T. nicht, in mässiger Wärme unter Entwicklung von O zu  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  (Rose),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  entzündet sich damit (Böttger l. c.), ebenso verhält sich Nelkenöl (Böttger l. c.).

### Silber und Chlor.

Mit Sicherheit bekannt sind: AgCl und die Ag-Salze der Cl und O enthaltenden Säuren; unsicher das Subchlorid.

#### Silbersubchlorid.

#### Silberchlorür.

$\text{Ag}_4\text{Cl}_2$ ; MG. 501,38; 100 Thle. enthalten 85,89 Ag, 14,11 Cl.

Die Zusammensetzung ist nicht ganz sicher festgestellt; möglicherweise entspricht es  $\text{Ag}_4\text{Cl}_3$ . Ist in dem am Lichte schwarz gewordenen AgCl enthalten.

**Bildung.** Bei nicht zu langer Einwirkung der wässerigen Lsgn. von  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  auf metallisches Ag unter Bildung von gefärbtem  $\text{AgCl}$  und der Chlorüre der betreffenden Metalle, am reinsten aus Blattsilber, das sich mit  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  sogleich in Flitter, weiterhin in ein braunes Pulver verwandelt (Wetzlar, Schw. 52. 466); wässerige Lsgn. von Chloriden schwärzen auf Zusatz von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  blankes Ag (Smithson);  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wirkt auf Cu-haltiges Ag direkt so ein, auf Cu-freies nach Einlegen eines Stückes Cu in die Lsg. (Wetzlar l. c.; Rose, Handb. anal. Chem. 6. Aufl. 1. 339); aus  $\text{CuCl}_2$  und fein vertheiltem Ag entsteht  $\text{AgCl}$ , sonst ein Gemenge von  $\text{AgCl}$  und Ag (Newbury, Am. 8. 196); aus  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. entsteht ein Gemenge von  $\text{AgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Vogel, J. pr. 20. 365); fein vertheiltes Ag wirkt auf  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Lsg. nicht (Schaffhäutl, A. 44. 27). Aus  $\text{Ag}_2\text{O}$ , besonders dem Citrat (Wöhler, A. 30. 3; Vogel, P. A. 119. 497; v. Bibra, J. pr. [2] 12. 39); entsteht so nicht, da das angebliche Citrat ein Gemenge von unverändertem Salz und Ag ist (Newbury, Am. 8. 196). — Aus dem von Guntz (C. r. 112. 861) dargestellten  $\text{Ag}_3\text{F}_2$  entsteht es mit  $\text{HCl}$  unter Violettfärbung nur schwierig; besser mit  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ; ist stets  $\text{AgCl}$ -haltig (Guntz). — Aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Vitali, L'Orosi 13. 335);  $\text{AgNO}_3$  gibt mit  $\text{SnCl}_2$  zuerst  $\text{AgCl}$ , dann Ag (Newbury l. c.). — Aus  $\text{AgCl}$ . Durch Fällung dargestelltes  $\text{AgCl}$  färbt sich, ob feucht oder trocken, am Lichte unter Verlust von Cl violett, braungrau, zuletzt schwarz (Vogel, P. A. 119. 497). In verschlossener Flasche unter  $\text{H}_2\text{O}$  dem Sonnenlichte ausgesetztes  $\text{AgCl}$  entwickelt durch den Geruch leicht nachweisbares Cl; die Entwicklung wiederholt sich nach jedesmaligem Verdunsten des Cl durch Monate, wird aber immer schwächer; die inneren Theile des  $\text{AgCl}$  bleiben dabei unverändert (Wetzlar l. c., Thénard, Fischer). Die von 1,33 g  $\text{AgCl}$  abgegebene Menge Cl betrug 0,00206; das freigewordene Cl verhindert die weitere Zersetzung; die Cl-Entwicklung unter  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt auch im Dunkeln, schon bei 20 bis 22°, reichlicher bei 75° unter Graufärbung des  $\text{AgCl}$ ; das  $\text{H}_2\text{O}$  enthält das Cl wahrscheinlich als  $\text{HCl}$  (Mulder, Silber-Probirmethode 1859. 62). Mit Cl-Wasser in eine Röhre eingeschlossenes  $\text{AgCl}$  bleibt auch im direkten Sonnenlichte weiss, solange freies Cl vorhanden, die Flüss. gelb ist; sobald  $\text{HCl}$  gebildet ist, beginnt die Dunkelfärbung; dieselbe verschwindet im Dunkeln, auch im diffusen Lichte, tritt aber im Sonnenlichte wieder ein (Morren, Ch. N. 18. 112); unter Cl-Wasser gehaltenes  $\text{AgCl}$  ändert sich nicht, nimmt nur violette Färbung an (Tommasi, B. 1879. 136); bei der Schwärzung des  $\text{AgCl}$  bildet sich  $\text{HCl}$ , ohne dass O frei wird (Scheele und Buchholz, Berthollet, Stat. chim. 1. 195; Guthrie, Vogel). Schwärzung von über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehendem, trockenem, auch mit Alk. bedecktem  $\text{AgCl}$  erfolgt lange Zeit hindurch nicht (Seebeck, P. A. 9. 172); trockenes verliert nur sehr langsam Cl (Tommasi l. c.); im Röhrchen eingeschlossen färbt sich  $\text{AgCl}$  am Lichte violett, im Dunkeln wieder weiss (Tommasi l. c.). Frischgeschmolzenes  $\text{AgCl}$  färbt sich unter O-freiem, raffinigtem Petroleum (Carey Lea, Sill. [3] 38. 356). Dünne, mit einer Schicht von  $\text{AgCl}$  überzogene Glasplatten geben in 5 Stunden auf 0,1  $\text{AgCl}$ , 0,0045 Cl ab, nachweisbar als  $\text{AgCl}$  in einer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ , durch welche der über die Platten streichende H geleitet wird; bei Abwesenheit von H



erleidet trockenes  $\text{AgCl}$  am Lichte keinen Gewichtsverlust, wird nicht schwarz (Hitchcock; Am. 11. 474); der Gewichtsverlust sehr dünner Schichten von  $\text{AgCl}$  erreicht 8,57% (Hitchcock l. c. 13. 273). Lange Zeit dem intensiven Sonnenlichte ausgesetztes  $\text{AgCl}$  entwickelt  $\text{Cl}$  unter Bildung von rothvioletttem  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ , das dem aus  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  dargestellten völlig gleich ist; die Menge des gebildeten  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  ist der Lichtmenge nicht proportional, da das oberflächlich entstehende  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  das Licht stark absorbiert; Dicke der Schichte beträgt nur 0,002 mm; weitere Einwirkung von Licht führt  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{Ag}$  über (Guntz, C. r. 113. 72).

Aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. kryst.  $\text{AgCl}$  schwärzt sich, wenn auch feucht, lange Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, nicht (Field, Soc. 10. 242). Bei 60 bis 80° gefälltes und bei gleicher T. exponirtes  $\text{AgCl}$  erleidet selbst nach mehreren Tagen keine Veränderung; dunkel gewordenes wird beim Erwärmen lichter, aber nie ganz weiss (Pohl, A. W. 6. 2. Abth. 574). Schwärzung von  $\text{AgCl}$  erfolgt unter  $\text{HCl}$  wie unter  $\text{H}_2\text{O}$ , unter  $\text{KCl}$ - oder  $\text{NaCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  langsamer als unter reinem (Wetzlar l. c.), unter  $\text{HNO}_3$  nicht (Scheele); erfolgt unter verd. wie unter rauchender  $\text{HNO}_3$  (Wetzlar). Unter  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,23 wird  $\text{AgCl}$  erst in 2 Tagen blassviolett, im direkten Sonnenlichte nach 1 Stunde dunkelviolett, bleibt unter  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,4 im Tageslicht weiss, wird im direkten Lichte nach 1 Stunde sehr blassviolett, hält sich so längere Zeit (Wittstein, Repert. 63. 220). Bei Gehalt selbst nur einer Spur  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  tritt Schwärzung nicht ein (Rose). Aus einer mit  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - oder  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ -Lsg. gemischten Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  durch  $\text{NaCl}$  gefälltes  $\text{AgCl}$  ist im Lichte durch 2 Stunden unverändert, nach einigen Tagen färbt es sich grau (Vogel, J. pr. 20. 365). Schwärzung erfolgt, wenn mit Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  oder mit  $\text{Cl}$ -Metall gefällt wird; sie wird verlangsamt durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , Ferrosalze, ganz aufgehoben durch rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ , mässig befördert durch  $\text{AgNO}_3$  (Vogel, P. A. 119. 497).

Eigenschaften. Schwarzes, aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  bereitet, braunes Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt (Wöhler l. c.), backt beim S. des  $\text{AgCl}$  zusammen, schmilzt zu einem gelben Gemenge von  $\text{Ag}$  und  $\text{AgCl}$  (Wöhler); wird in Chlorwasser weiss (Wetzlar, Tommasi); ebenso unter  $\text{CuCl}_2$ - oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Lsg. (Wetzlar). Kochende  $\text{HCl}$ , auch  $\text{NaCl}$ -Lsg. zieht  $\text{AgCl}$  aus, hinterlässt schwarzes metallisches  $\text{Ag}$  (Wetzlar),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst etwa 2% (v. Bibra, J. pr. [2] 12. 39).  $\text{NH}_3$  wirkt ebenso (Scheele, Wetzlar, Dulk, J. pr. 3. 232; Wöhler). Bleibt unter  $\text{HNO}_3$  unverändert schwarz (Vogel, Gilb. 72. 286), gibt auch an warme  $\text{HNO}_3$  kein  $\text{Ag}$  ab (Wetzlar, auch Carey Lea, Sill. [3] 15. 189); der in  $\text{NH}_3$  unlösl. Theil ist lösl. in  $\text{HNO}_3$ , aber auch umgekehrt der in  $\text{HNO}_3$  unlösl. Theil lösl. in  $\text{NH}_3$  (v. Bibra l. c.);  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hinterlässt metallisches  $\text{Ag}$  (Carey Lea l. c.),  $\text{KCN}$  löst es (v. Bibra l. c.);  $\text{KOH}$ , auch Essigsäure sind ohne Wirkung (v. Bibra l. c.). Die Formel  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  ist nicht bewiesen (v. Bibra), könnte  $3\text{AgCl} + \text{Ag}$  sein (?); siehe dagegen Verhalten gegen  $\text{HNO}_3$ ; Carey Lea betrachtet das gefärbte  $\text{AgCl}$  als die in der photographischen Platte eigentlich lichtempfindliche Substanz, nennt sie deshalb Photosalz (Sill. [3] 33. 359) und hält sie für ein Chlorür oder Oxychlorür (vergl. auch Hodgkinson, Ch. C. 1887. 1370), später

für eine Verbindung von AgCl mit Chlorür; die Formel  $\text{Ag}_4\text{Cl}_2$  rührt von Guntz (l. c.) her; nach Newbury (Am. 6. 407) erfolgt durch Belichtung von AgCl nur Spaltung in Ag und Cl, die Bildung eines Chlorürs ist nicht nachweisbar; vergl. auch bei AgCl.

### Silberchlorid.

AgCl; MG. 143,03; 100 Thle. enthalten 75,27 Ag, 24,73 Cl.

Geschichtliches. Vorgänge, bei denen AgCl entsteht, waren schon den Alten bekannt; sicher kannte Basilius Valentinus die Fällbarkeit von Ag durch NaCl; als Luna cornea, Hornsilber, zuerst von Croll (1608) bezeichnet.

Vorkommen. Natürlich als Hornsilber.

Bildung. Bei der Einwirkung von gasförmigem Cl auf Ag ohne Feuererscheinung; die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher T., bedarf bei dunkler Rothglut längerer Zeit, für 100 g Ag 15 Stunden; Spuren von AgCl werden vom Cl-Strome fortgerissen; es wird etwas Cl absorbiert, das beim Erwärmen im Luft- oder Cl-Strome entweicht (Stas, Bl. de l'acad. de Belg. [2] 10. 239); Chlorwasser wirkt ebenfalls auf Ag ein. — Aus trockenem HCl-Gas und Ag in Glühhitze; die umgekehrte Reaktion, Zersetzung von glühendem AgCl mit H, findet auch statt (Boussingault, A. ch. 54. 260); die Bildung von AgCl ist leicht unvollständig wegen der Umhüllung des unverbundenen Ag durch das gebildete AgCl; sie erfolgt reichlicher bei Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das das AgCl aufsaugt, vollständig bei Zusatz von NaCl, das ein leichtflüss. Doppelsalz gibt; bei Ausschluss von  $\text{H}_2\text{O}$  verdrängt Ag aus HCl bei  $400^\circ$  in  $2\frac{3}{4}$  bis  $5\frac{1}{2}$  Stunden 12,5% bis 36,47%; die umgekehrte Reaktion geht schneller vor sich, obwohl dabei Wärme absorbiert wird (Potilitzin, B. 1881. 2044). HCl-Lsg. verwandelt Ag oberflächlich in AgCl, eine kleine Menge löst sich (Proust); bei Luftzutritt löst HCl vom SG. 1,2 Ag nach mehreren Tagen; durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird daraus AgCl gefällt (Fischer, Schw. 51. 193); durch HCl bei Gegenwart von O abgebenden Substanzen, wie  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , wird Ag leicht in AgCl übergeführt (Scheele, Opusc. 1. 169), auch von  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$  (Sonneschmidt, Karsten); NaCl-Lsg. führt feinvertheiltes Ag in AgCl, lösl. in NaCl über, daneben entsteht NaOH (Wetzlar, Schw. 52. 473); in Rothglut führt NaCl Blattsilber ganz, Silberfeile theilweise in AgCl über (Winkler, Europ. Amalgamation 1848. 166; Rose, P. A. 68. 283). —  $\text{Cl}_2\text{O}$ , HClO in wässriger Lsg., Hypochlorite geben mit Ag AgCl und O (Balard). — Bildet sich aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit HCl, mit kochender Lsg. von KCl oder NaCl neben den Hydroxyden, die eine Spur von AgCl und  $\text{Ag}_2\text{O}$  lösen (Wetzlar, Schw. 53. 100). —  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salze, nicht AgBr und AgJ, werden durch Oxydsäuren in HCl-Lsg. in AgCl übergeführt; Cl fällt aus Lsgn. AgCl neben AgClO, das sich in AgCl und  $\text{AgClO}_3$  umsetzt;  $\text{AgNO}_3$  gibt mit Cl fünf Sechstel gefälltes AgCl, ein Sechstel gelöstes  $\text{AgClO}_3$  (Weltzien, A. 91. 43). — AgBr und AgJ geben im Cl-Strome AgCl (Berzelius, P. A. 14. 538).



$\text{Ag}_2\text{S}$  gibt, im Cl-Strome erh.,  $\text{AgCl}$  (Berzelius), mit  $\text{NaCl}$  geröstet  $\text{AgCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mit  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  gekocht  $\text{AgCl}$  und in  $\text{NaCl}$  lösl.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . — Zur Darstellung wird gewöhnlich  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit verd.  $\text{HCl}$  gefällt, der Niederschlag gewaschen und vor Licht geschützt getrocknet.

Eigenschaften. Natürliches kryst. regulär, findet sich auch derb. in Krusten; geschmeidig, biegsam, perlgrau, selten farblos, fettig-diamantglänzend, durchscheinend. SG. 5,31 bis 5,55. Künstliches  $\text{AgCl}$  kryst. aus der Lsg. in  $\text{HCl}$ : beim Abkühlen der heissen Lsg. (Ditte, A. ch. [5] 22. 551); aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$ , in  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Liebig, J. 1851. 369; Debray, C. r. 70. 995), durch wiederholtes Erhitzen von  $\text{AgCl}$  mit konz. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  (Debray l. c.); beim Destilliren von wenig  $\text{AgCl}$  mit  $\text{HNO}_3$  unter Lsg. desselben und kryst. beim Abkühlen (Pierre, C. r. 73. 1090). Bei langsamer Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf durch ein poröses Mittel davon getrennte Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  als baumartige, warzige Masse, dem natürlichen sehr ähnlich (Kuhlmann, C. r. 42. 374). Durch Fällung weisser, käsiger Niederschlag. SG. des frisch gefällten 5,7 (Mohr, P. A. 113. 655); vor dem Schmelzen 5,501, von am Lichte geschwärztem 5,5671 (Karsten), des geschmolzenen und erstarrten 5,4548 (Proust), 5,4582 (Karsten), 5,548 (Boullay), 5,517 (Schiff), 5,594 (Schröder). S.  $260^\circ$ , wie in allen Lehrbüchern, offenbar irrtümlich, steht;  $487^\circ$  (Kohlrausch, P. A. [2] 17. 642); ca.  $490^\circ$  (Ehrhardt l. c. 24. 215); der S. eines Gemenges von 1  $\text{AgCl}$ , 1  $\text{AgBr}$  und 2  $\text{AgJ}$  zeigt die grösste T.-Erniedrigung, ist  $326^\circ$ , somit niedriger als der des am niedrigsten schmelzenden  $\text{AgBr}$  (Rodwell, Proc. R. Soc. 31. 291). Färbt sich vor dem Schmelzen gelb, schmilzt zur durchsichtigen, pomeranzengelben Flüss., dehnt sich beim Erstarren beträchtlich aus (Persoz, Chim. molécul. 242; Fizeau, C. r. 64. 314, 771); zieht sich vom S. bis  $-60^\circ$  zusammen (Rodwell, Proc. R. Soc. 31. 291). D. gelingt nicht zu bestimmen wegen völliger Zersetzung (Dewar und Scott, P. A. [2] Beibl. 7. 149); bei  $1735^\circ$  gefunden 5,70, berechnet 4,965 (Biltz und V. Meyer, B. 22. 725).

Die Bildungswärme für  $(\text{Ag} + \text{Cl})$  29200 cal., für  $(\text{AgBr} + \text{Cl})$  2700 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667; auch A. ch. [5] 29. 241); für  $(\text{Ag}, \text{Cl})$  29380 cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HCl})$  77220 cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HClAq})$  42580 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381, 382). Spez. Wärme zwischen 0 und  $60^\circ$  unter dem S. ist nahezu konstant; darüber hinaus wächst sie um so rascher, je näher dem S., jedoch nicht nach einem einfachen Gesetze; vor dem Erweichen = 0,098 (Ehrhardt, P. A. [2] 24. 215). Der elektrische Leitungswiderstand bei S. ist  $w \cdot 10^{-3} = 15$ , wenn  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 14,5$ ; nimmt beim Erstarren sehr rasch und stark zu (Kohlrausch, P. A. [2] 17. 642). Ueber elektromotorische Kraft siehe Braun (l. c. 17. 593). In  $\text{H}_2\text{O}$  nicht unlösl.; vergl. unten bei Zuständen des  $\text{AgCl}$ ; reines, siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  löst 0,002  $\text{AgCl}$  pro 1 l,  $\text{AgNO}_3$ -haltiges weniger, bei 0,1  $\text{AgNO}_3$  pro 1 l so gut wie nichts; ebenso löst  $\text{HCl}$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  weniger (Cooke, Sill. [3] 21. 220); in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  ganz unlösl., in  $\text{HCl}$ -haltigem um so löslicher, je grösser die Menge der Säure (Ditte, A. ch. [5] 22. 551); in konz.  $\text{HCl}$  lösl.; 1 Thl.  $\text{AgCl}$  löst sich in 200 Thln. konz., in 600 Thln. der mit dem doppelten Gewicht  $\text{H}_2\text{O}$  verd.  $\text{HCl}$  (Pierre, C. r. 73. 1090); verd. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  gibt beim

Eintropfen in konz. HCl einen sich lösenden Niederschlag, trübt sich auf Zusatz von  $H_2O$ ; es gelingt doch schwer, so alles AgCl abzuseiden (Pierre l. c.); von HCl vom SG. 1,165 sind zur Lsg. von 1 Thl. AgCl erforderlich bei gewöhnlicher T. 336 Thle., beim Sieden 178 Thle. (Vogel, N. Rep. 23. 335); die Löslichkeit zeigt keinen konstanten Löslichkeitskoeffizienten, sie ist abhängig von der Konzentration der ursprünglichen Ag-Lsg. (Ruyssen und Varenne, C. r. 92. 524). In Chloriden wösl. (Field, Ch. N. 3. 17); in  $NH_4Cl$  lösl. (Brett), wösl. (Wittstein); 1 Thl. AgCl löst sich bei gewöhnlicher T. in 2122 Thln. KCl, 1050 Thln. NaCl, 634 Thln.  $NH_4Cl$ , 1075 Thln.  $CaCl_2$ , 1185 Thln.  $SrCl_2$ , 6993 Thln.  $BaCl_2$ , 584 Thln.  $MgCl_2$ -Lsg.; die Löslichkeit wächst beim Erwärmen bis nahe zum Sied. (Vogel l. c.). In  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. reichlich lösl. unter Bildung von NaCl und  $Ag_2S_2O_3$ .  $Na_2S_2O_3$  (Herschel). In  $NH_3$ , auch sehr verd., lösl.; 1 Thl. AgCl löst sich in 12,88 Thln.  $NH_3$  vom SG. 0,89 (Wallace und Lamont, Chem. Gaz. 1859. 137); 100 Thle.  $NH_3$  vom SG. 0,986 lösen bei  $80^\circ$  1,492 Thle. bei  $100^\circ$  getrocknetes AgCl (Pohl, A. W. 41. 2. Abth. 627); 1 l  $NH_3$  vom SG. 0,924 löst 51,6 g Ag in der Form frisch gefällten AgCl, mit dem gleichen Vol.  $H_2O$  verd. löst 47,6 g; 1 l  $NH_3$  vom SG. 0,924 löst 58 g; vom SG. 0,899 49,6 g; 0,5 l vom SG. 0,949 nach Zusatz von 0,5 l ges. NaCl-Lsg. 20,8 g, nach Zusatz von 0,5 l ges. KCl-Lsg. 20,4 g, von 0,5 l ges.  $NH_4Cl$ -Lsg. 22,4 g Ag (Millon und Commaille, C. r. 56. 309). 1 g AgCl löst sich in 17 ccm 10%igem  $NH_3$ ; die Löslichkeit wird durch AgBr bedeutend vermindert (Senier, Pharm. J. Trans. [3] 14. 1); durch viel  $Hg_2Cl_2$  wird sie sehr beeinträchtigt, es lösen sich nur Spuren von AgCl (Barnes, Ch. N. 51. 97). Ueber Löslichkeit in  $NH_3$  von 5% und 10% vergl. auch Longi (G. 13. 87), in  $HNO_3$  von 35% siehe Longi (l. c.). In  $HgCl_2$ -Lsg. unlösl. (Formanek, Ch. C. 1887. 270), in  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. lösl. (Wackenroder, A. 41. 317); in beträchtlicher Menge (Liebig, A. 81. 128); aus der Lsg. fällbar durch HCl, NaCl,  $NH_4Cl$  (Wackenroder l. c.), durch Alkaliacetat (Liebig l. c.); das dabei entstehende  $Hg(C_2H_3O_2)_2$  löst in konz. Lsg. nur wenig AgCl (Debray, C. r. 70. 849); unvollständig fällbar durch  $AgNO_3$ , nicht fällbar durch  $HNO_3$  (Wackenroder l. c.); in  $Fe_2Cl_6$ -Lsg. etwas lösl. (Sauer l. c.).

Zustände des AgCl. Es existiren nach Stas (C. r. 73. 998) deren vier: 1. gallertartiges, 2. käsig-flockiges, 3. pulverförmiges, 4. körnig-schuppiges, krystallin., geschmolzenes; die letzte Form ist bei gewöhnlicher T. in  $H_2O$  unlösl. oder wenigstens so wösl., dass es nicht nachgewiesen werden kann; die Grenze des Nachweises ist 1:10 000 000; in siedendem  $H_2O$  verhältnissmässig reichlich lösl.; die Löslichkeit nimmt mit abnehmender T. rasch ab, ist bei  $15^\circ = 0$ . Am leichtesten in reinem  $H_2O$  lösl. ist käsiges, durch Füllen verd. Lsgn. in der Kälte entstehendes AgCl; wird durch spontane Verdichtung oder durch Ueberführen in pulveriges durch Schütteln weniger lösl.; eine Lsg. von flockigem oder pulverigem AgCl in reinem oder  $HNO_3$ -haltigem  $H_2O$  wird sowohl durch  $AgNO_3$ , wie auch durch HCl gefällt; die Mengen von Ag in Salzform und von Cl, welche eine Einheit Cl oder Ag im Zustande von gelöstem flockigem oder pulverförmigem AgCl fällen, verhalten sich wie 3:1; diese Fällungen sind



immer vollständig; die bei der Fällung von  $\text{AgCl}$  neben diesem entstehenden Salze sind ohne Einfluss auf die Löslichkeit in reinem oder angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HNO}_3$  vermehrt die Löslichkeit des käsig-flockigen nicht, dagegen wächst die des pulverförmigen proportional mit der Menge  $\text{HNO}_3$ ; ges. Lsgn. von körnigem  $\text{AgCl}$  werden ebenfalls durch Lsgn. von Chloriden und Ag-Salzen gefällt, die Fällung einer Einheit Ag oder Cl erfordert gleichfalls drei Einheiten Cl oder Ag, die Fällungen sind jedoch stets unvollständig;  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  verhalten sich gegen Ag-Salze anders als  $\text{HCl}$ .

Durch einen Druck von 100000 Pfund per Quadratzoll nimmt zwischen Pt-Blech befindliches  $\text{AgCl}$  (ebenso  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$ ) dunkle Farbe an; auch durch Reiben im Porzellanmörser, somit durch ganz geringen Druck, färbt es sich selbst bei Abwesenheit von organischen Substanzen chokoladebraun bis purpurroth,  $\text{HNO}_3$  ist auf das veränderte  $\text{AgCl}$  ohne Wirkung, Königswasser färbt es wieder weiss (Carey Lea, Sill. [3] 43. 527).

Die Schwärzung durch das Licht soll auf der Bildung eines Chlortürs oder Subchlorides beruhen, vergl. darüber bei Subchlorid. Da die Schwärzung bei Ausschluss von O, auch im Vakuum, in einer Atm. von  $\text{CO}_2$ , unter reinem  $\text{CCl}_4$  nicht eintritt, nimmt Brereton Baker (Ch. N. 65. 307) die Bildung eines Oxychlorides an und sieht dieselbe dadurch als bewiesen an, dass aus schwarzgewordenem  $\text{AgCl}$  durch  $\text{KCl}$ -Lsg.  $\text{AgCl}$  gelöst wird und daneben  $\text{KOH}$  entsteht. Bei  $220^\circ$  getrocknetes  $\text{AgCl}$  schwärzt sich am Lichte nicht (Akworth; Carey Lea, Sill. [3] 44. 446); soll sich  $\text{AgCl}$  am Lichte schwärzen, so müssen zur Aufnahme des sich abspaltenden Cl geeignete Körper vorhanden sein; wie  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt auch Petroleum, unter welchem sich geschmolzenes  $\text{AgCl}$  im Sonnenlicht sofort schwarz färbt; die Annahme, dass  $\text{AgCl}$  bei höherer T. in einen allotropen Zustand übergeht und in diesem der Schwärzung nicht unterliegt, ist somit nicht zutreffend (Carey Lea l. c.).

Ueber Lichtempfindlichkeit von  $\text{AgCl}$  und Gemengen desselben mit  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$ , wie solche in der Photographie Anwendung finden, vergl. Schultz-Sellack (P. A. 143. 161, 439), H. Vogel (B. 1873. 88; D. 208. 213; B. 1873. 1498), Becquerel (C. r. 79. 185), H. Vogel (B. 1874. 545, 976), Carey Lea (Sill. [3] 13. 369; l. c. 14. 96), Abney (Ch. N. 44. 184), Eder und Pizzighelli (A. W. 83. 2. Abth. 144), H. Vogel (P. A. [2] 1883. Beibl. 7. 536); über Einfluss von Farben auf die Lichtwirkung vergl. Carey Lea (Sill. [3] 7. 200), Eder (M. 6. 1. 927); über Wirkung des Spectrums vergl. Abney (R. Soc. Proc. 33. 164).

Durch Eintauchen einer gut polirten Ag-Platte in 5%ige  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Lsg. während 10 Sekunden bedeckt sich dieselbe mit einem schieferfarbigen Ueberzuge; wird sie mit einem Tuche abgetrocknet und mit Platten von kirschrothem, orangefarbenem, smaragdgrünem, kornblumblauem Glase bedeckt dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erscheinen nach einigen Minuten die betreffenden Farben auf der Platte (Staats, B. 1887. 2322); sie sind auf Interferenz zurückzuführen (Staats, B. 21. 2199). Beim Glühen unveränderlich (Schulze, J. pr. [2] 21. 407). H. redutzirt unter hohem Druck, weil die Wärmewirkung durch mechanische Leistung kompensirt wird (Tommasi, G. 8. 194); mit 3,6 Aeq. H auf 1 Aeq.  $\text{AgCl}$

werden bei 300° in 72 Stunden 32,8% Ag durch H ersetzt (Potilitzin, B. 1880. 2044); der durch den Strom entwickelte H reduziert es (Tommasi, Bl. [2] 38. 148). Von O<sub>2</sub> wird es fast nicht angegriffen (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186). Cl wird von schmelzendem AgCl sehr wenig absorbiert, beim Erkalten wieder abgegeben (Berzelius). Br, auch J, in CHCl<sub>3</sub>-Lsg. im Ueberschuss mit AgCl zusammengestellt, sind fast ohne Wirkung (Beketow, B. 1881. 2052); bei 400 bis 450° verdrängt Br, zu 0,25 At. auf 1 Mol. AgCl angewendet, 14,69% Cl, zu 1 At. 27,28%, zu 4 At. 49,00%, zu 15 At. 78,24%; bei 315° haben mehr als 12 At. Br keinen Einfluss auf die verdrängte Menge Cl; 1 bis 4 At. Br sind bei 315° von derselben Wirkung wie bei 400 bis 450° (Potilitzin, Bl. [2] 38. 258). Ueber Geschwindigkeit der Reaktion von AgCl mit den Bromiden der Alkalien, Erdalkalien, Zn und Cd vergl. Potilitzin (B. 1883. 3051). In H<sub>2</sub>O suspendirtes AgCl absorbiert Br unter Entwicklung von 500 cal. für 80 g Br; die Verbindung (?) wird durch einen Luftstrom zersetzt (Berthelot, C. r. 100. 761). S wirkt nicht ein (Filhol und Senderens, C. r. 93. 152). PbS, als gepulverter Bleiglanz, gibt bei 160° im geschlossenen Rohre Ag<sub>2</sub>S und PbCl<sub>2</sub> (Levallois, C. r. 96. 1666). Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reduziert frisch gefälltes, auch in NH<sub>3</sub> oder KCN gelöstes AgCl nach:  $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Ag}_2 + 2\text{NaCl} + \text{SO}_2$  (Skurati, G. 1874. 28). SO<sub>3</sub> in Dampfform wird nicht absorbiert (Rose). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst es beim Erwärmen vollständig unter Entwicklung von HCl (Sauer, Fr. 1873. 176), CO ist auch in Rothglut ohne Wirkung (Bloxam, Ch. N. 52. 183); nach Göbel (J. pr. 6. 388) sollte COCl<sub>2</sub> entstehen. KOH zersetzt es, nach Zusatz von As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> tritt vollkommene Lsg. ein (Reynoso, C. r. 31. 68). Ueber Diffusion von AgCl in Alkalichloride unter der Schmelz-T. siehe Colson (C. r. 93. 74). Natriumamalgam wirkt nicht ein (Tommasi, G. 8. 194), auch nicht in angesäuerter Flüss. (Tommasi, Bl. [2] 38. 148). Zn reduziert in NH<sub>3</sub>-haltiger Lsg. zu hellgrauem bis schmutzigweissem, gegen Ende der Reaktion zu dunkelgrauem, auch schwarzem Ag (Gräger, D. 200. 105; vergl. bei Darstellung); über eine Modifikation des Verfahrens vergl. Priwoznik (Oest. Z. f. B. H. W. 27. 418, 429). Cu reduziert, weil die Bildungs- und Lösungswärme von CuCl<sub>2</sub> sich addiren; Metalle reduzieren nur dann, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorides grösser als die des AgCl ist (Tommasi, G. 8. 194). Ag-Streifen in geschmolzenes AgCl eingetaucht, bedecken sich mit kryst. Ag (Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] 11. 508). Hg reduziert bei Gegenwart von NH<sub>3</sub> zu metallischem Ag unter gleichzeitiger Bildung von Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die Menge des reduzierten Ag hängt von dem Verhältnisse des AgCl zum Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>, aus dem sich NHg<sub>2</sub>Cl, HN<sub>4</sub>Cl + Hg<sub>2</sub> bildet, und von der Dauer des Versuches ab (Antony und Turi, G. 23. II. 231); das aus Ag und HgCl<sub>2</sub> erhaltene Gemenge von AgCl und Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist gegen Licht unempfindlich, ebenso das aus AgNO<sub>3</sub> und HgCl<sub>2</sub> gefällte AgCl, erlangt aber seine Lichtempfindlichkeit durch einen Ueberschuss von AgNO<sub>3</sub> oder durch NH<sub>3</sub> wieder, solches AgCl enthält stets eine geringe Menge einer unlösl. Hg-Verbindung beigemischt (Schnauss, A. P. [3] 6. 411).

**Verbindungen des AgCl. Mit KCl.** Durch galvanische Zersetzung einer, durch einen Asbestpfropfen von einer Lsg. von KCl getrennten



Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  in regulären Kryst. (Becquerel); durch Auflösen von  $\text{AgCl}$  in schmelzendem  $\text{KCl}$ ; das bei dunkler Rothglut erstarrende Gemisch wird am Lichte violett, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Boussingault, A. ch. 54. 261); durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{AgCl}$  in kochender, konz. Lsg. von  $\text{KCl}$ , aus der beim Erkalten ein Doppelsalz mit  $\text{KCl}$  gemischt kryst.; die Kryst. schwärzen sich nicht am Lichte, sind von  $\text{KCl}$  nicht zu unterscheiden, zerfallen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in die Komponenten; verdünntere  $\text{KCl}$ -Lsg. löst  $\text{AgCl}$  auf, lässt es beim Erkalten unverändert ausfallen (Wetzlar, Schw. 51. 371). Die Wärmeentwicklung bei der Bildung nahezu = 0 (Berthelot, A. ch. [5] 29. 271).

Mit  $\text{NaCl}$ . Bildung und Verhalten wie beim vorstehenden.

Mit  $\text{CsCl}$  entstehen weisse, rhombische Kryst.  $\text{AgCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$  (gemessen), die durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich, mit den Doppelsalzen des  $\text{AgJ}$  mit  $2\text{KJ}$  und  $2\text{RbJ}$  isomorph sind (Wells, Wheeler und Penfield, Sill. [3] 46. 155).

Mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bildung wie bei den vorigen; bei Luftzutritt auch aus  $\text{Ag}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg.; bei Luftabschluss verändert sich  $\text{Ag}$  nicht; aus der heiss ges. Lsg. kryst. undurchsichtige Nadeln von  $\text{AgCl}$ , kalt ges. Lsg. scheidet auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  das meiste pulverig ab (Vogel, J. pr 2. 197).

Mit  $\text{CaCl}_2$ .  $\text{AgCl}$  ist in konz.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. lösl. (Wetzlar l. c.).

Mit  $\text{BaCl}_2$ . Wie die Verbindung mit  $\text{KCl}$  (Becquerel).

Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Durch Lösen von  $\text{AgCl}$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg.; die Lsg. scheidet in der Wärme  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , bei gewisser Konzentration  $\text{AgCl} + \text{NaCl}$ , auch grosse, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Prismen von  $\text{AgCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  ab; die konz. Mutterlauge enthält reichlich  $\text{AgCl}$  (Svensson, Lund's Univers. Arsskrift 1869).

**Silberhypochlorit  $\text{AgClO}$ .** Beim Schütteln von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit Chlorwasser entstehen unter Wärmeentwicklung  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  und eine stark bleichende Flüss., die alsbald  $\text{AgCl}$  abscheidet,  $\text{AgClO}_2$  gelöst enthält; mit  $\text{KOH}$  scheidet die frisch bereitete Lsg.  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ab (Balard, A. ch. 57. 241), überschüssiges  $\text{Cl}$  gibt  $\text{AgCl}$  und  $\text{HClO}$  nach:  $3\text{Ag}_2\text{O} + 12\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{AgCl} + 6\text{HClO}$ ; überschüssiges  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  geben mit Chlorwasser anfangs  $\text{AgCl}$  und  $\text{HClO}$ , die mit dem  $\text{Ag}_2\text{O}$  sodann sehr lösl.  $\text{AgClO}$  liefert; die Lsg. zerfällt im Dunkeln theilweise, bei  $60^\circ$  ganz nach:  $3\text{AgClO} = 2\text{AgCl} + \text{AgClO}_2$  (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 103).

**Silberchlorit  $\text{AgClO}_2$ .** entsteht durch Füllen von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{KClO}_2$ , Lösen des Niederschlages in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Abkühlen des Filtr.; gelbe Krystallschuppen; verpufft trocken bei  $105^\circ$  und durch konz.  $\text{HCl}$ , entflammt mit  $\text{S}$  gemengt, wird unter  $\text{H}_2\text{O}$  beim Kochen nicht zersetzt (Millon, A. ch. [3] 7. 329).

**Silberchlorat  $\text{AgClO}_3$ .** erhält man beim Einleiten von überschüssigem  $\text{Cl}$  zu in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Chenevix), absolut rein durch Zersetzung von  $\text{AgClO}$  (s. o.), Dekantiren der Flüss., die das zur Darstellung des  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  benützte Alkali enthält, Waschen und neuerliches Behandeln des Niederschlages mit  $\text{Cl}$  unter Umschütteln, bis die Hauptmenge des  $\text{Ag}_2\text{O}$  gelöst ist. Die abgegossene, klare Lsg.

gibt, bei 60° stehen gelassen,  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgClO}_3$ , das auf dem Wasserbade abgedampft, als weisses, in trockener wie feuchter Luft unveränderliches Pulver zurückbleibt; bei Gehalt an  $\text{AgClO}_3$  hygroskopisch (Stas, Unters. über Proport. u. Atomg. 90). Durch Lösen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in wässriger Lsg. von  $\text{HClO}_3$  (Vauquelin, A. ch. 95, 124).

Weisse, undurchsichtige, vierseitige Säulen (Vauquelin); tetragonal; Messungen bei Marignac (Rech. sur les formes cristall. Genève 1855. 61), Wächter (J. pr. 30. 330). SG. 4,430 (Schröder), S. 230°; unveränderlich an der Luft (Stas); zersetzt sich bei 270° in  $\text{AgCl}$  und O (Wächter, Chenevix); lösl. in 10 bis 12 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Vauquelin), in 8 bis 10 Thln. kaltem, in 2 Thln. heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in Alk. (Chenevix), in 5 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , auch lösl. in Alk. (Wächter). Gibt bei der Elektrolyse auf der Ag-Anode einen Ueberzug von schwarzem  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  (Gore, Ch. N. 50. 150). Cl fällt aus der Lsg.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HClO}_3$  bleibt gelöst, HCl zersetzt unter Entwicklung von O; mit S gemengt explodirt es beim geringsten Drucke äusserst heftig (Chenevix);  $\text{SO}_2$  in wässriger Lsg. reduziert zu  $\text{AgCl}$ ;  $\text{HNO}_3$  und Essigsäure zersetzen wie HCl (Chenevix, Stas).

$\text{AgClO}_3 \cdot \text{KClO}_3$  entsteht durch Erhitzen gleicher Mol. von  $\text{KClO}_3$  und  $\text{AgCl}$  in wässriger Lsg. im geschlossenen Rohre bei 100°; die vom ausgeschiedenen, schwarzen Ag abfiltr. Lsg. gibt Kryst. von  $\text{KClO}_3$  und grosse, dicke, durchsichtige Kryst. des Doppelsalzes;  $\text{AgCl}$  entsteht auch über 200° nicht (Pfaundler, A. W. 46. 2. Abth. 266).

**Silberperchlorat**  $\text{AgClO}_4$  scheidet sich aus  $\text{HClO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  beim Verdunsten der Lsg. als weisses Pulver ab (Serullas, A. ch. 46. 347); aus  $\text{Ba(ClO}_4)_2$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Groth, P. A. 133. 226). S. 486° (Carnelley und O'Shea, Soc. 45. 409), wird dabei nur wenig versetzt, erstarrt beim Erkalten krystallin., nahe bei Rothglut zersetzt es sich plötzlich. Die Lsg. bräunt sich am Lichte; das feste Salz ist an der Luft zerfliesslich, lösl. in starkem Alk. (Serullas l. c.), verhält sich bei der Elektrolyse wie  $\text{AgClO}_3$  (Gore l. c.).

## Silber und Brom.

### Silberbromid.

$\text{AgBr}$ ; MG. 187,42; 100 Thle. enthalten 57,44 Ag, 42,56 Br.

Vorkommen. Natürlich als Bromsilber.

**Bildung.** Aus  $\text{HBr}$  und Ag schon bei Zimmer-T.; in 5 Tagen verbinden sich 53,85 % Br. bei 300° 93,11 %; die umgekehrte Wirkung von H auf  $\text{AgBr}$  verläuft sehr langsam (Potilitzin, B. 1881. 2044). Aus  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Salzen in Lsg. durch Fällung mit  $\text{HBr}$  oder lösl. Bromiden (Balard); aus einem Gemenge von  $\text{HBr}$  mit  $\text{HCl}$  oder Bromiden mit Chloriden fällt  $\text{AgBr}$ .  $\text{AgCl}$  wird durch  $\text{KBr}$ -Lsg. in  $\text{AgBr}$  über-



geführt; ebenso die andern unlösl. Ag-Salze mit Ausnahme von AgJ. AgCl wird über dem S. durch einen mit Br-Dampf beladenen Luftstrom in 1 bis 2 Stunden zersetzt, AgJ schon in 10 Min. (Julius, Fr. 1883. 523).

**Eigenschaften.** Natürliches AgBr kryst. in ziegelgelben bis olivengrünen, anscheinend regulären Formen; aus der Lsg. des gefällten in HBr in Octaëdern (Löwig), aus Lsg. in  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Debray, C. r. 70. 995). Durch nicht überschüssigen HBr im Dunkeln bei gewöhnlicher T. gefälltes AgBr ist weiss; wird bei 60 bis 70°, in Berührung mit KBr-Lsg. bei gewöhnlicher T. dunkel citronengelb; am Lichte binnen wenigen Sekunden violett; bleibt unter  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Spur Br auch am Lichte unverändert; gelbes färbt sich am Lichte erst nach einiger Zeit, geschmolzenes auch im direkten Sonnenlichte nicht (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 157); wird durch das Licht nur sehr langsam verändert (Schultz-Sellaek, B. 4. 211; 7. 386). SG. des natürlichen 5,8 bis 6; des gefällten 6,3534 (Karsten), 6,39 bis 6,52 (Schröder); des geschmolzenen 6,32 bis 6,49 (Schröder). Schmilzt beim Erhitzen zur röthlichen Flüss., erstarrt gelb, durchscheinend, hornartig (Baldard); S. 420° (Kohlrausch, P. A. [2] 17. 642). Die Bildungswärme für  $\text{Ag} + \text{Br} = 27700$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667); für  $\text{Ag} + \text{Br}$  (flüss.) =  $\text{AgBr}$  (kryst.) = 23700,  $\text{AgBr}$  (amorph) = 20700 bis 23700 (Berthelot, A. ch. [5] 29. 241); für  $(\text{Ag}, \text{Br}) = 22700$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HBr}) = 90980$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HBrAq}) = 51100$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381, 382). Bei der Verdrängung von J aus AgJ durch Br werden 7500 cal. entwickelt (Berthelot, C. r. l. c.). Das elektrische Leitungsvermögen beim S. ist grösser als das der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , der Widerstand  $w \cdot 10^{-3} = 10$  für AgBr, wenn 14,5 für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; derselbe nimmt beim Erstarren stark und rasch zu (Kohlrausch l. c.); über die elektromotorische Kraft siehe Braun (P. A. [2] 17. 593). Die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  ist so gering, dass keine brauchbaren Zahlenwerthe erhalten werden (Cooke, Sill. [3] 21. 220). Lösl. in konz. HCl und konz. HBr (Löwig), kaum lösl. in verd.  $\text{NH}_3$ , llösl. in konz.  $\text{NH}_3$ ; 100 Thle.  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,986 lösen bei 80° 0,051 bei 100° getrocknetes, sicher doppelt so viel frisch gefälltes (Pohl, A. W. 41. 2. Abth. 647); 1 g AgBr bedarf ca. 250 ccm 10°iger  $\text{NH}_3$ -Lsg.; in einer ammoniakalischen Lsg. von AgCl (1:50) unlösl., wird es aus  $\text{NH}_3$ -Lsg. durch AgCl verdrängt (Senier, Pharm. J. Trans. [3] 14. 1); über Löslichkeitskoeffizienten in 0,5% und 10% haltendem  $\text{NH}_3$  siehe Longi (G. 13. 87); lösl. in heisser  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg.; sehr wlösl. in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{NH}_4)_2\text{O}_4$ , am wenigsten in  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  (Wittstein), etwas lösl. in konz. Lsg. von KBr oder NaBr (Löwig), nicht sehr lösl. in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , aus der Lsg. durch KBr fällbar (Field, Ch. N. 3. 17); lösl. in  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Wackenroder).

**Zustände des AgBr.** Stas (A. ch. [5] 3. 289) unterscheidet deren sechs: 1. flockig, weiss, 2. flockig, gelb, 3. pulverförmig, intensiv gelb, 4. pulverförmig, weiss, perlartig, 5. körnig, weissgelb, 6. kryst. oder geschmolzen. Im flockigen oder pulverförmigen Zustande ist es in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , in mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure versetztem  $\text{H}_2\text{O}$  bei T. zwischen 0 und 33° so gut als unlösl., in höheren T. merklich lösl.;

körniges, weissgelbes und weisses, perlartiges löst sich nur bei T. über  $50^{\circ}$ ; obwohl die Löslichkeit bei  $100^{\circ}$  nur gering ist, ist sie doch bestimmbar; die Grenze der Nachweisbarkeit ist 1:10 000 000. Ueber molekulare Modifikationen nach Aussehen und Verhalten in der Photographie siehe de Pitteurs (Ch. C. 1884. 411), Eder (J. 1883. 258), Vogel, P. A. [2] 26. 527; über das sogen. Photobromsilber Carey Lea (l. c. bei AgCl).

Im Lichte färbt sich mit Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$ , wie von KBr gefälltes AgBr unter Verlust von Br grau violett,  $\text{NH}_3$  zieht daraus AgBr aus, Ag bleibt zurück;  $\text{HNO}_3$  verlangsamt,  $\text{AgNO}_3$  beschleunigt die Zersetzung. Mit Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  gefälltes AgBr ist weniger zersetzlich als ebenso gefälltes AgCl, das mit Ueberschuss von KBr erhaltene dagegen zersetzlicher als entsprechendes AgCl (Vogel, P. A. 119. 497); AgBr-Kollodium ist lichtempfindlich nahe bis zur Linie F, AgBr und AgJ enthaltendes bis E (Schultz-Sellack, B. 4. 211; 7. 386; Vogel l. c. 6. 1302). Die Empfindlichkeit photographischer Platten ist abhängig nicht nur von der Absorptionseigenschaft des betreffenden Ag-Salzes, sondern auch von den beigemengten Substanzen; nasse AgBr-Platten zeigen unter  $\text{AgNO}_3$  Empfindlichkeit bis zur Mitte zwischen D und E, mit merklichem Maximum im Blau zwischen F und G; trockenes AgBr ist über D hinaus bis ins Orange empfindlich, zeigt im Blau eine viel schwächere Wirkung und langsame Abnahme gegen D zu; durch Zusatz von Korallin, das zwischen D und E stark absorbiert, wird die Platte im Gelb fast ebenso empfindlich wie im Blau, dazwischen unempfindlicher; durch Zusatz grüner Farbstoffe, die zwischen C und D absorbieren, wird es gegen rothe Strahlen empfindlich (Vogel, P. A. 150. 453); über Schwankungen in der Wirkung des Lichtes an verschiedenen Tagen, zu verschiedenen Stunden, Zusammenhang derselben mit der Sonnenhöhe, Barometerstand, Feuchtigkeitsgrad der Luft siehe Vogel (B. 1874. 88); über Empfindlichkeit für Ultrarot  $\lambda = 7600$  bis  $10750$  vergl. Abney (Proc. R. Soc. 30. 67); über Steigerung resp. Verminderung derselben durch Zusatz von  $\text{NH}_3$ , Säuren, Salze vergl. Eder (Wien. Anz. 1880. 45); weiters Noël (C. r. 92. 1108), Vogel (B. 1881. 1024), Vogel (P. A. [2] Beibl. 6. 489), über die Wirkung verschiedener Farbstoffe Eder (A. W. 94. 2. Abth. 75), über die Vorgänge auf der Platte Abney (Ch. C. 1884. 544), über Wirkung des Eosin Vogel (B. 1884. 1196). Die Zersetzung von frisch gefälltem AgBr unter  $\text{H}_2\text{O}$  durch dreimonatliche Einwirkung des Sonnenlichtes bei steter Erneuerung der Oberfläche und gelegentlichem Wechsel des  $\text{H}_2\text{O}$  gibt nur 2,3 % Br als Verlust (Tommasi, Bl. [2] 37. 291). Beim Erhitzen verliert bei  $100^{\circ}$  getrocknetes AgBr kaum an Gewicht (Stas); geschmolzenes AgBr zieht sich vom S. bis  $-60^{\circ}$  zusammen (Rodwell, Proc. R. Soc. 31. 291). H wirkt bei gewöhnlicher T. sehr langsam (Potilitzin l. c.); in angesäuerter Flüss. wirkt Natriumamalgam nicht ein, wohl aber der durch den galvanischen Strom entwickelte H (Tommasi, Bl. [2] 38. 148); mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird AgBr zersetzt (Balard); das weisse AgBr gibt bei gewöhnlicher T. schwärzlichgraues, auch purpurfarbenedes Ag, das dunkelgelbe AgBr ganz weisses Ag (Stas). Cl führt in der Wärme in AgCl über, viel langsamer als AgJ (Berzelius, P. A. 14. 565); unter  $\text{H}_2\text{O}$  befindliches wird sofort zersetzt (Berthier). HCl entwickelt bei  $700^{\circ}$  HBr (Hawke-



feuille, Bl. [2] 7. 203). Chloride wirken bei gewöhnlicher T. mässig ein, etwa 1 bis 3% Br werden durch Cl verdrängt; bei 4 Mol. KCl auf 1 AgBr bis 4,95% (Potilitzin, B. 1880. 2044). HClO gibt AgCl, AgBrO<sub>3</sub>, Br und Cl (Balard). Jodide wirken ein; über Geschwindigkeit der Wirkung siehe Potilitzin (B. 1883. 3051). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Wärme entwickelt Br, HNO<sub>3</sub> ist in Siedehitze ohne Wirkung (Balard). Die Sulfide von Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu<sub>2</sub> zersetzen unter H<sub>2</sub>O befindliches AgBr langsam und schwach (Malaguti und Durocher, C. r. 25. 160).

**Verbindungen des AgBr mit Salzen** sind nicht bekannt; ob in der Lsg. von AgBr in konz. HBr, die ungefähr gleiche Mol. beider enthält, aus der jedoch beim Verdunsten krystallin., beim Verdünnen amorphes AgBr ausgeschieden wird, eine Verbindung anzunehmen ist, ist fraglich (Löwig). Ueber die bei der Einwirkung von 1 und 3 Mol. KBr auf AgBr entwickelten Wärmemengen vergl. Berthelot (A. ch. [5] 29. 271).

**Ag(Cl, Br).** Natürlich als Embolit, kryst. regulär wie AgCl, findet sich auch derb; graugrün, dunkelgrau, harz- bis demantglänzend; SG. 5,31 bis 5,85; enthält auf 1 At. Br 0,33 bis 5,67 At. Cl; Analysen bei Domeyko (Miner. 1860. 212), Müller (B.H.Z. 18. 449), Richter (l. c.), Field (Soc. 10. 239), Yorke (l. c. 4. 149), Plattner (P. A. 77. 134).

**Silberhypobromit.** Aus Ag<sub>2</sub>O und Bromwasser entstehen AgBr und eine in AgBr und AgBrO<sub>3</sub> sich zersetzende Lsg. (Balard).

**Silberbromat AgBrO<sub>3</sub>.** Entsteht durch Fällung von AgNO<sub>3</sub>-Lsg. mit HBrO<sub>3</sub> oder KBrO<sub>3</sub> (Balard); mit KBrO<sub>3</sub> dargestellt enthält es AgNO<sub>3</sub> (Stas); wird rein erhalten aus völlig neutraler 1%iger Lsg. von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 3%iger Lsg. von KBrO<sub>3</sub> oder aus 5%igen Lsgn. von Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und KBrO<sub>3</sub>. Waschen des Niederschlages mit kaltem H<sub>2</sub>O und Umkrystallisiren aus heissem H<sub>2</sub>O (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 82, 118).

Krystallisirt tetragonal; Krystallformen bei Marignac (A. Min. [5] 12. 66); bei völligem Ausschluss von organischen Substanzen lichtbeständig, auch in kochender Lsg. im direkten Sonnenlichte beständig (Stas l. c.); unreines färbt sich am Lichte violett bis purpurfarbig; bei 150° getrocknet enthält es noch Spuren von H<sub>2</sub>O, die erst beim Schmelzen entweichen (Stas); SG. 5,1983 bei 16° (Clarke, Sill. [3] 14. 281); in H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub> unlösl., in NH<sub>3</sub> lösl. (Löwig), wölsl. in H<sub>2</sub>O (Rammelsberg, P. A. 52. 94); über Löslichkeit in H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> vergl. auch Longi (G. 13. 87). Ueber den S. erh. wird es unter Aufbrausen in AgBr und O zerlegt (Löwig), bei raschem Erhitzen unter Verpuffung und Verflüchtigung von etwas AgBr als gelbem Dampf (Rammelsberg l. c.); Zersetzung erfolgt einige Grade über dem S. regelmässig, manchmal unter plötzlicher, heftigster Explosion (Stas); von Cl bei 50° in AgCl, BrCl und O zersetzt (Krutwig, B. 1881. 304). HCl gibt AgCl (Rammelsberg), SO<sub>2</sub> reduzirt zu blassgelbem, später dunkelgrünlichgelbem, bei Ausschluss des Lichtes bei gewöhnlicher T., wie bei 100° unveränderlichem AgBr, das im Lichte unter Bildung von HBr rasch geschwärzt wird; durch Licht veränderte SO<sub>2</sub> bildet auch

bei völligem Lichtabschluss gelbes  $\text{AgBr}$ , die Flüss. färbt sich dunkel bis schwarz, enthält viel  $\text{HBr}$ , dem  $\text{AgBr}$  mischt sich  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei (Stas, Proport. u. Atomgew. 1867. 66).

**Silberperbromat**  $\text{AgBrO}_4$  wird aus Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  durch  $\text{KBrO}_4$  als in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in heissem reichlicher lösl. Niederschlag gefällt; kryst. aus heisser Lsg. in stark lichtbrechenden Nadeln (Kämmerer, J. pr. 90. 190).

## Silber und Jod.

**Silberjodür.**  $\text{Ag}_4\text{J}_2$  oder  $\text{Ag}_2\text{J}$  soll nach Guntz (C. r. 112. 861) aus  $\text{Ag}_4\text{Fl}_2$  und  $\text{HJ}$  entstehen.

## Silberjodid.

$\text{AgJ}$ ; MG. 234,20; 100 Thle. enthalten 45,97 Ag, 54,03 J.

**Vorkommen.** Natürlich als Jodsilber; neuerer Zeit auch zusammen mit Vanadinen gefunden (Genth und vom Rath, Z. Kryst. 10. 458).

**Bildung.** Aus Ag und J beim Erhitzen.  $\text{HJ}$  entwickelt mit Ag schon bei gewöhnlicher T. heftig H bis zur Sättigung der Flüss. mit  $\text{AgJ}$ ; beim Erwärmen geht die Reaktion weiter, beim Erkalten scheiden sich Kryst. von wahrscheinlich einem Jodhydrat (vergl. unten), weiterhin von  $\text{AgJ}$  ab (Dewille, C. r. 32. 894); Ag verdrängt aus  $\text{HJ}$  bei gewöhnlicher T. den H, in 6 Tagen sind 96,5 % J mit Ag verbunden; die umgekehrte Reaktion verläuft sehr langsam (Potilitzin, B. 1881. 2044). Ein Gemenge von  $\text{HJ}$  und  $\text{HCl}$  gibt mit Ag nur  $\text{AgJ}$  (Dewille, C. r. 43. 970). In wässriger Lsg. von  $\text{KJ}$ , auch aus geschmolzenem  $\text{KJ}$  verdrängt Ag das K,  $\text{KOH}$  geht in Lsg. (Dewille l. c.); bei freiem Luftzutritt bedeckt sich Ag-Blech in  $\text{KJ}$ -Lsg. allmählich mit Kryst. von  $\text{AgJ}$ ; bei grösserer Konzentration der Lsg. werden die Kryst. grösser, in sehr konz. Lsg. entsteht  $\text{AgJ.KJ}$  (Ditte, C. r. 93. 145). Beim Ueberleiten eines mit J-Dampf beladenen Luftstromes entsteht aus  $\text{AgCl}$  in 6 bis 10 Stunden, aus  $\text{AgBr}$  in 3 bis 4 Stunden  $\text{AgJ}$  (Julius, Fr. 1883. 523). Aus Lsgn. von Ag-Salzen mit  $\text{HJ}$  oder lösl. Jodiden als Niederschlag;  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ , auch andere unlösl. Ag-Verbindungen werden durch  $\text{KJ}$ -Lsg. in  $\text{AgJ}$  übergeführt; konz.  $\text{HJ}$  wirkt ebenso auf  $\text{AgCl}$  (Dewille l. c.).  $\text{HgJ}_2$  gibt beim Kochen mit  $\text{AgNO}_3$  aus dem entstehenden  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  krystallisirendes  $\text{AgJ}$  (Field, Soc. 10. 242).

**Eigenschaften.** Natürliches, ebenso künstliches  $\text{AgJ}$  kryst. hexagonal, isomorph mit Greenockit ( $\text{CdS}$ ) (Descloizeaux, J. pr. 1854. 870; v. Zepharovich, Z. Kryst. 4. 119; Genth und v. Rath l. c.); kryst. im Momente des Erstarrens hexagonal (Lehmann, J. 1877. 4), ist doppelbrechend, bei T. über  $146^\circ$  kryst. es quadratisch und ist ein-



fachbrechend; beim Uebergang von der hexagonalen in die kubische Form werden pro Mol. 1600 cal. gebunden (Mallard und Le Chatellier, C. r. 97. 102); unter einem Drucke von 2475 kg pro 1 qcm und höherem tritt die quadratische Form schon bei 20° auf, bei derselben T. und niedrigerem Drucke die hexagonale (Mallard und Le Chatellier, C. r. 99. 157). Natürliches ist citronengelb bis bräunlich, durchscheinend; künstliches kryst. bräunlichgelb bis ölgrün, diamantglänzend (Zepharovich l. c.); gefälltes ist amorph, blassgelb. SG. des natürlichen 5,609 (Genth und vom Rath); 5,5 bis 5,71 (Descloizeaux, J. 1867. 44); des gefällten und geschmolzenen 5,0262 (Karsten), 5,614 (Boullay), 5,50 (Filhol), 5,91 (Schiff), 5,687 bei 0° (Deville), des kryst. 5,669 bei 14°, des amorphen, gepressten 5,596 (Damour). Dehnt sich zwischen — 10 und 70° beim Erkalten aus, zieht sich beim Erwärmen zusammen (Fizeau, C. r. 64. 314, 771); zeigt in höherer T. drei verschiedene Zustände: 1. ist unterhalb 116° eine zerbrechliche, opake, grüngraue, krystallin. Masse; 2. zwischen 116° und dem S. von ca. 450° plastisch, zähe, amorph, röthlich, durchscheinend; 3. nach dem Schmelzen und Ausgießen in kaltes H<sub>2</sub>O eine amorphe, sehr zerbrechliche, gelbe, opake Masse; das Dichtigkeitsmaximum liegt bei ca. 116°, vor dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallin. Zustand; beim Abkühlen von geschmolzenem AgJ tritt im Momente des Erstarrens eine beträchtliche Zusammenziehung, bei weiterem Abkühlen eine geringe, regelmässige Zusammenziehung, bei ca. 116° beim Uebergang aus dem amorphen in den krystallin. Zustand eine plötzliche Ausdehnung ein, unter 116° ist die Ausdehnung gering (Rodwell, Ch. N. 30. 288; 31. 4); die unter hohem Drucke eintretende Kontraktion beträgt 0,16, die unter gewöhnlichem bei 146° erfolgende nur 0,0157 (Mallard und Le Chatellier l. c.); die Vol.-Abnahme zeigt sich vom S. nur bis 142°; bei dieser T. ist das Dichtigkeitsmaximum (Rodwell, Proc. R. Soc. 31. 291). Ueber den Ausdehnungskoeffizienten von Gemengen von AgJ, PbJ<sub>2</sub> und AgJ, Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> bis 12AgJ, Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> vergl. Rodwell, Proc. R. Soc. 32. 23; 33. 143). Schmilzt bei schwacher Rothglut (Berzelius), bei ca. 450° (Rodwell), bei 550° (Kohlrausch, P. A. [2] 17. 642) zur, je nach der T., gelben, rothen, rothbraunen Flüss., die zur schmutziggelben, hornartigen (Stas), zur undurchsichtigen Masse von körnigem Bruche (Berzelius), zur glashellen Masse (Schultz-Sellack, P. A. 139. 182) erstarrt, wird bei jedesmaligem Erhitzen dunkel. Erstarrungspunkt 540° (Kohlrausch l. c.). Der S. von Gemengen von AgJ, AgBr und AgCl schwankt zwischen 326° für 2AgJ, AgBr, AgCl und 383° für AgJ, 2AgBr, AgCl; der von AgJ, Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> ist wie von 12AgJ, Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> 514°, von 2 bis 4AgJ auf 1Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> 493 bis 496°; der von AgJ, PbJ<sub>2</sub> 350° (Carnelley und O'Shea, Soc. 45. 409). Sublimirt, am besten mit Quarzpulver gemengt, bei Weissglut (Vogel). Ueber spez. Wärme des AgJ, auch mehrerer Doppelsalze desselben vergl. Bellati und Romanese (P. A. [2] 1882. Beibl. 276. 590; 1883. 572). Die Bildungswärme für Ag + J = 19700 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667); für (Ag.J) = 13800 cal., für (Ag<sup>2</sup>O, 2HJ) = 102140 cal., für (Ag<sup>2</sup>O, 2HJAq) = 63720 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381, 382); nach späteren Versuchen von Berthelot (A. ch. [5] 29. 241) für Ag + J = AgJ kryst. 14300 cal., für AgJ amorph 7700 bis 14300 cal. Das elektrische

Leitungsvermögen  $w \cdot 10^{-3} = 4,9$ , wenn für  $H_2SO_4 = 14,5$ ; ein Gemenge von  $1 AgJ$  und  $1 AgCl$  zeigt beim  $S. = 246^\circ$   $w \cdot 10^{-3} = 10$ ; beim Erstarren ändert sich der Widerstand nicht, bei  $145^\circ$ , der T. des Ueberganges vom amorphen in den krystallin. Zustand, wächst derselbe rapid (Kohlrausch, P. A. [2] 17. 642). Ueber elektromotorische Kraft siehe Braun (P. A. [2] 17. 593). In  $H_2O$  unlösl.; in  $NH_3$  unter Lichterfärbung nur spurenweise (Rose, P. A. 31. 583) lösl.; 1 Thl.  $AgJ$  löst sich in 2510 Thln.  $NH_3$  vom SG. 0,96 (Martini, Schw. 56. 154), in 2493 Thln. vom SG. 0,89 (Wallace und Lamont; Chem. Gaz. 1859. 137); vergl. über Löslichkeit in  $H_2O$ , 0,5- und 10%oigem  $NH_3$ ,  $HNO_3$  Longi (G. 13. 87); konz. KJ-Lsg. löst ziemlich viel  $AgJ$ , das beim Verdünnen mit  $H_2O$  wieder fällt (Field, Ch. N. 3. 17); KCl und NaCl-Lsg. lösen in der Kälte nicht, beim Kochen Spuren, die beim Erkalten wieder ausfallen (Field l. c.); in  $Na_2S_2O_3$  schwierig lösl., auf Zusatz von KJ wieder fallend (Field); lösl. in  $Hg(NO_3)_2$  (Preuss, A. 29. 328), besonders beim Erwärmen, beim Abkühlen daraus kryst. (Debray, C. r. 70. 995).

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem  $AgJ$  zwischen Ag-Elektroden wird der Strom so geleitet, dass Ag durch die Kryst. ohne Strukturänderung derselben hindurchwandert (Lehmann, P. A. [2] 24. 1; 38. 396). Das Licht wirkt auf mit Ueberschuss von KJ gefälltes  $AgJ$  nicht ein, das mit Ueberschuss von  $AgNO_3$  dargestellte, nach Stas  $AgNO_3$ -haltige, wird blassgrau, tief grünlich-schwarzgrau, ohne J zu verlieren; verd. Säuren verlangsamen die Wirkung;  $HNO_3$  vom SG. 1,2 färbt wieder gelb, ohne Ag zu lösen, KJ färbt blassgelb, hebt die photochemische Empfindlichkeit ganz auf (Vogel, P. A. 119. 497); das in einer Kollodiumschicht vertheilte  $AgJ$  erleidet durch das Licht eine molekulare Veränderung, bei Zusatz von Ricinusöl wird J frei; bei der Einwirkung des Lichtes soll Subjodid  $Ag_4J_2$  entstehen (Reissig, A. W. 1865. 2. Abth. 202); die Veränderungen sind nur molekulare (Carey Lea, Sill. [2] 40. 109; 42. 198); die empfindliche Substanz wird von Carey Lea als Photosalz bezeichnet (vergl.  $AgCl$  und  $AgBr$ );  $AgJ$ -Kollodium ist bis über G hinaus lichtempfindlich (Schultz-Sellack, B. 4. 210); lichtunempfindliches  $AgJ$  wird in einer Atm. von  $O_3$  empfindlich (Kaiser, Phot. Arch. 5. 413; 6. 263); es bleibt unempfindlich (Carey Lea, Sill. [2] 39. 74); Reynolds (Ch. N. 27. 33) erklärt die Lichtwirkung durch Annahme von dreiwerthigem J, schreibt  $AgJ$  als  $Ag \cdot J = J \cdot Ag$ , nimmt Auflösung der die J-At. verknüpfenden Bindungen, beim Entwickeln des Bildes Bildung eines Subjodides  $Ag_3J$  und Zersetzung desselben beim Fixiren unter Bildung von  $AgJ$  und Ausfallen von  $Ag_2$  als Bild an. Ueber Lichtempfindlichkeit der einzelnen Silberhalogene allein und in Gemengen vergl. Schultz-Sellack (P. A. 143. 161, 439), Vogel (B. 1873. 88, 1498; 1874. 545, 976; P. A. [2] Beibl. 7. 536), Becquerel (C. r. 79. 185), Carey Lea (Sill. [3] 13. 369), Eder und Pizzighelli (A. W. 83. 2. Abth. 144); über Absorption des Lichtes Draper (Sill. [3] 3. 161); über Wirkungen des Spectrum Abney (Proc. R. Soc. 33. 164), Eder (M. 6. 1. 927); über Einfluss von Farben auf die Lichtwirkung Carey Lea (Sill. [3] 7. 200); über die Wirkung von Sensibilisatoren Carey Lea (Sill. [3] 14. 96). In Glühhitze unverändert (Schulze, J. pr. [2] 21. 407). H zersetzt nur in der höchsten Weissglut und nur sehr unvollständig (Vogel, N. Rep. Pharm. 20.



385); bei gewöhnlicher T. ist die Reaktion sehr langsam (Potilitzin, B. 1880. 2044); in saurer Lsg. wird es durch Zn unvollständig, durch Fe vollständig zersetzt (Rose), auch bei Anwendung von Essigsäure (Jørgensen); Natriumamalgam wirkt in saurer Flüss. nicht, der galvanisch entwickelte H sofort (Tommasi, Bl. [2] 38. 148). Cl färbt bei gewöhnlicher T. weiss, beim Erwärmen wird J frei (Berzelius, P. A. 14. 558). HCl bildet bei  $700^{\circ}$  AgCl und theilweise in seine Bestandtheile zerfallenden HJ (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 203). HJ löst reichlich unter Bildung von  $3\text{AgJ} \cdot \text{HJ} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Berthelot, C. r. 91. 1024). Jodide bilden Doppelsalze, so KJ,  $\text{CaJ}_2$  (siehe unten).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. verwandelt bei  $180^{\circ}$  (Ladenburg) unter Entwicklung von J in  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  wird theilweise AgJ zurückgebildet (Brandes, Schw. 61. 255).  $\text{NH}_3$  färbt AgJ lichter, dabei wird  $\text{NH}_3$  gebunden (Vogel, N. Rep. Pharm. 5. 53; Carey Lea, Sill. [3] 15. 379); eine Spur wird gelöst (Rose, P. A. 31. 583).  $\text{HNO}_3$  konz. zersetzt wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; verd. ist ohne Wirkung (Brandes l. c.).  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ohne Wirkung (Brandes), Sb und Bi auch beim Kochen ohne Einfluss. KOH und NaOH färben bräunlich; selbst beim Kochen ist die Zersetzung unvollständig (Nacquet, Bl. 1860. 27. Januar; Vogel); die durch KOH veranlasste graue Färbung ist nur die Folge einer molekularen Veränderung; die Färbung ist der des natürlichen AgJ ganz ähnlich (Vogel, N. Rep. Pharm. 20. 129); beim Schmelzen mit KOH bilden sich Ag, KJ und O (Davy); die Zersetzung ist gleichfalls unvollständig (Vogel l. c.). Karbonate von K und Na sind nur von geringer, die von Ca, Sr, Ba, Mg ohne Wirkung. Ag-Streifen in geschmolzenes AgJ eingetaucht bedecken sich mit kryst. Ag (Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] 11. 508).

**Verbindungen des AgJ. Mit HJ.** Aus der warmen Lsg. von AgJ in HJ scheiden sich beim Erkalten grosse, farblose Krystallblättchen aus, die nach dem Befreien von der Mutterlauge rasch zersetzlich, wahrscheinlich ein Jodhydrat sind (Deville, C. r. 32. 894); AgJ löst sich reichlich in HJ, dabei werden für  $3\text{AgJ} + \text{HJ (Gas)} + 7\text{H}_2\text{O}$  (flüss.) 21600 cal. entwickelt; beim Stehen der Lsg. bilden sich durchsichtige, am Lichte und der Luft gelb werdende Blättchen, die der obigen Reaktionsgleichung entsprechen; es scheint noch ein anderes, in HJ lösl. Jodhydrat zu existiren (Berthelot, C. r. 91. 1024).

**AgJ.KJ** entsteht durch Lösen von AgJ in konz. kalter, noch leichter in heisser KJ-Lsg.; kryst. beim Abkühlen in weissen Nadeln, die lösl. in heissem Alk., daraus in weissen Nadeln kryst., beim Trocknen gelb, am Lichte blau werden (Boullay, A. ch. 34. 377); beim Schmelzen von mit J ges. KOH im Ag-Tiegel und Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  geht viel Ag in Lsg., das durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  als AgJ abscheidbar (Anthon, Rep. 43. 174); auf Zusatz von J zu einer Lsg. von 1 Mol. AgJ in 1 Mol. KJ scheidet sich AgJ ab; aus einer Lsg., die AgJ auf 3KJ und 8J enthält, kryst. AgJ.KJ, dann  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ , zuletzt  $\text{AgJ} \cdot 4\text{KJ} \cdot 4\text{J}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze Kryst., von eigenthümlichem Glanze, die sehr zerfliesslich über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern (Johnson, Soc. 33. 183). Die Bildungswärme für  $\text{AgJ} + \text{KJ} = -1800$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 271).

**AgJ.2KJ.** Heisse, konz., theilweise mit AgJ ges. Lsg. von KJ gesteht beim Abkühlen zur weissen, in der Wärme sich verflüss. Krystall-

masse (Boullay l. c.); nach Wells, Wheeler und Penfield (Sill. [3] 46. 155) rhombische Kryst. mit  $\text{AgCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$  und  $\text{AgJ} \cdot 2\text{RbJ}$  isomorph. Berthelot (l. c.) hat die Bildungswärmen von  $2\text{AgJ} + 3\text{KJ} = -700 \text{ cal.}$ , von  $\text{AgJ} + 2\text{KJ} + 0,5\text{H}_2\text{O} = 0$ , von  $\text{AgJ} + 3\text{KJ} = -900 \text{ cal.}$ , von  $\text{AgJ} + 3\text{KJ} + 0,5\text{H}_2\text{O} = -1900 \text{ cal.}$  gefunden.

### Silberjodat.

$\text{AgJO}_3$ ; MG. 282,08; 100 Thle. enthalten 41,00  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 59,00  $\text{J}_2\text{O}_5$ .

**Bildung.** Bei der Einwirkung von J, auch in alkoholischer Lsg. (Weltzien), auf überschüssiges  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{AgNO}_3$  (Weltzien; Nacquet, Bl. 1860. 27. Januar). Durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{HJO}_3$  (Gay-Lussac, Gilb. 49. 255; Ladenburg, A. 135. 1), mit  $\text{NaJO}_3$  (Rammelsberg, P. A. 44. 572); ist so dargestellt  $\text{AgNO}_3$ -haltig, wird deshalb zweckmässig dargestellt durch Füllen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HJO}_3$  oder  $\text{KJO}_3$ , von  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6$  mit  $\text{KJO}_3$ , Waschen des Niederschlages mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen bei  $130^\circ$  (Stas),  $150^\circ$  (Ladenburg) in einem von organischen Substanzen freien Luftstrom; die Lsgn. sollen nur 2,5%ige sein (Stas).

**Eigenschaften.** Weisser Niederschlag (Gay-Lussac); kryst. aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  in kleinen, lebhaft glänzenden, rektangulären Säulen, frei von  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg); die Kryst. scheinen monoklin zu sein (Marignac, A. Min. [5] 9. 51). SG. 5,4023 bei  $16,5^\circ$  (Clarke, Sill. [3] 14. 281). Enthält bei  $200^\circ$  noch hygroskopisches  $\text{H}_2\text{O}$  (Millon, A. ch. [3] 9. 400); ist bei  $130^\circ$  wasserfrei (Ladenburg). Schmilzt beim Erhitzen unter geringer Zersetzung, erstarrt milchweiss (Stas); zerfällt in höherer T. in  $\text{AgJ}$  und  $\text{O}$  (Benckiser, A. 17. 255; Rammelsberg). Nicht unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose), lösl. in  $\text{NH}_3$  (Gay-Lussac), durch  $\text{HNO}_3$  aus solcher Lsg. nur theilweise fällbar (Rose); in  $\text{HNO}_3$  nur schwierig lösl. (Benckiser), in heisser  $\text{HNO}_3$  unzersetzt lösl. (Nacquet); vergl. Longi (G. 13. 87).

Am Lichte unverändert, schwärzt sich bei Gegenwart von organischen Substanzen (Stas). Cl zersetzt es in T. über  $50^\circ$  in  $\text{AgCl}$ ,  $\text{JCl}_3$  und  $\text{O}$  (Krutwig, B. 1881. 304).  $\text{HCl}$ -Lsg. wirkt nach:  $\text{AgJO}_3 + 6\text{HCl} = \text{AgCl} + \text{JCl}_3 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Filhol), J macht  $\text{J}_2\text{O}_5$  frei (Nacquet), konz. Lsg. von  $\text{KJ}$  löst es,  $\text{HCl}$  fällt aus der Lsg.  $\text{AgJ}$  nach:  $\text{AgJO}_3 + 6\text{KJ} + 6\text{HCl} = \text{AgJ} + 6\text{KCl} + 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Ladenburg).  $\text{SO}_2$  fällt aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$   $\text{AgJ}$  (Gay-Lussac);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. zersetzt selbst bei  $300^\circ$  nur zu  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{J}_2\text{O}_5$ ; bei Gegenwart von organischen Substanzen entstehen bei  $170^\circ$  schon  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; überschüssiges  $\text{AgJO}_3$  gibt dabei  $\text{HJ}$  und J, keine  $\text{SO}_2$  (Ladenburg).  $\text{KOH}$  zersetzt rasch, in der Kälte (Nacquet).

### Silberperjodate.

Ueber die Konstitution der zahlreichen Salze vergl. bei Ueberjodsäure (Bd. I).



$5\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  entsteht beim Vermischen möglichst neutraler Lsgn. von Ag-Salzen und Perjodaten (Rammelsberg, P. A. 124. 386); mit  $\text{KJO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ,  $\text{K}_5\text{JO}_6$  und überschüssigem  $\text{AgNO}_3$  entsteht kein konstant zusammengesetztes Salz (Ihre, Om öfverjodsyrans mättningskapacitet 1869. 20). Durch langes Behandeln von  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg), wobei es sich zinnoberroth, dunkelbraun, fast schwarz färbt, Gas entwickelt; die abgegossene Flüss. scheidet kryst.  $\text{AgJO}_3$  ab (Ihre l. c.). Durch Einwirkung von  $\text{AgNO}_3$  auf  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in kalter Lsg. Braunschwarz, fast schwarz (Rammelsberg), unter dem Mikroskope homogene, schwarze, abgerundete Körner (Ihre),  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, bei  $200^\circ$  noch nicht zersetzt; schmilzt in höherer T., zerfällt dabei in ein Gemenge von Ag und AgJ (Rammelsberg); lösl. in  $\text{NH}_3$ , nach dem Trocknen schwieriger lösl.; lösl. in  $\text{HNO}_3$ , daraus kryst.  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg).

$4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  bildet sich bei Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nach:  $2(2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7) + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 + 2(\text{NH}_4)\text{JO}_4$  (Lautsch, J. pr. 100. 75); durch Neutralisation der Lsg. desselben Salzes in  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  und Erwärmen der Flüss. mit dem Niederschlage (Rammelsberg, B. 2. 19); auch durch Füllen der Lsg. mit  $\text{AgNO}_3$ , so lange Niederschlag entsteht, Abgiessen der Lsg. und Füllen mit  $\text{NH}_3$  (Lautsch l. c.). Schwarzes Pulver, das beim Glühen in Ag, AgJ und O zerfällt, unlösl. in  $\text{NH}_3$ , schwerlösl. in  $\text{HNO}_3$  (Lautsch l. c.).

$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  wird durch längeres Kochen von  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder durch Füllen eines Perjodates mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten. Schwarzbraun, krystallin., bei  $140^\circ$  von konstantem Gewichte, hinterlässt beim Glühen Ag und AgJ (Fernelundh, J. 1867. 166); nach Rammelsberg (B. 2. 18) ein Gemenge von  $5\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  und  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{J}_2\text{O}_7$  entsteht bei Einwirkung eines Ueberschusses von  $\text{AgNO}_3$  auf  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , so dass nach dem Erwärmen noch Ag in Lsg. ist, nach:  $2(2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7) + 10\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 + 8\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$  (Lautsch l. c.); nach mehrtägigem Waschen ist das Salz frei von  $\text{HNO}_3$ . Schwarzes Pulver; bei  $150^\circ$  verliert es nichts (Rammelsberg); schmilzt unter Glühhitze zur braunen Masse, hinterlässt beim Glühen Ag und AgJ; unlösl. in  $\text{NH}_3$ , geht durch  $\text{HNO}_3$  allmählich in  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  über (Lautsch).

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus dem folgenden Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  oder beim Behandeln mit warmem  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei nichts gelöst wird. Dunkelrothbraune Masse, als Pulver schön roth (Ammermüller und Magnus, P. A. 28. 516); deutlich krystallin., fast schwarzes Pulver (Rammelsberg); bei  $125^\circ$  (Fernelundh l. c.), bei  $150^\circ$  (Rammelsberg) wasserfrei; zerfällt beim Glühen in Ag, AgJ und O (Ammermüller und Magnus); geht beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $5\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  (Rammelsberg),  $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  (Fernelundh) über.

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$  mit der Lsg. von  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$  in  $\text{HNO}_3$ , Auswaschen des Niederschlages mit  $\text{HNO}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und Krystallisation aus warmer, verd.  $\text{HNO}_3$ . Strohgelbe, glänzende, am Lichte grau werdende Kryst. (Lautsch; Rammelsberg; Ammermüller und Magnus); hexagonal (Fernelundh; Rammelsberg, da auch Messungen; P. A. 134. 384); mit  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  isomorph (Nordenskjöld, Isomorphie 12). Verliert

unter siedendem  $H_2O$  2 Mol.  $H_2O$ , wird dabei rothbraun, bei  $125^\circ$  den Rest (Fernelundh); verliert bei  $100^\circ$  allmählich fast das ganze  $H_2O$  (Rammelsberg; Ihre), gibt bei vorsichtigem Erhitzen Ag und  $AgJO_3$ , beim Glühen Ag, AgJ und O (Rammelsberg). In warmer  $HNO_3$  lösl., wie das Salz mit  $1H_2O$ ; aus der Lsg. kryst. stets das Salz mit  $3H_2O$ ; beim Abdampfen der  $HNO_3$ -Lsg. kryst.  $Ag_2O \cdot J_2O_7$  (Ammermüller und Magnus);  $NH_3$  fällt aus ihr das Salz mit  $3H_2O$  (Lautsch).

$Ag_2O \cdot J_2O_7$  wird durch Abdampfen der Lsg. des vorigen in warmer  $HNO_3$  als wasserfreie, pomeranzengelbe Kryst. erhalten, die unter kaltem  $H_2O$  in  $2Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3H_2O$ , unter heissem in  $2Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot H_2O$  übergehen; beim Kochen bilden sich auch Spuren von  $AgJO_3$ ; zerfällt beim Erhitzen in AgJ und O (Ammermüller und Magnus).

## Silber und Fluor.

### Silbersubfluorid.

$Ag_4Fl_2$ ; MG. 468,76; 100 Thle. enthalten 91,87 Ag, 8,13 Fl.

Fein vertheiltes Ag färbt sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit ges. Lsg. von AgFl goldgelb unter Bildung von  $Ag_4Fl_2$ . Krystallin., bronzeähnliches Pulver, das mit  $H_2O$  unter Entwicklung von 2730 cal. in AgFl und Ag zerfällt; an feuchter Luft erfolgt die Zersetzung langsam. Die Bildungswärme berechnet sich für  $Ag_2 + Fl$  (Gas) = 24000 cal., für  $Ag + AgFl$  (fest) = - 700 cal. (Guntz, C. r. 110. 1337).

### Silberfluorid.

$AgFl$ ; MG. 126,72; 100 Thle. enthalten 84,95 Ag, 15,05 Fl.

**Bildung.** Durch Lösen von  $Ag_2O$  oder  $Ag_2CO_3$  in wässriger HFl und Abdampfen in Pt-Gefässen (Gay-Lussac und Thénard); metallisches Ag wird von HFl nicht angegriffen. Ueber Bildung aus  $AgFl \cdot 2H_2O$  siehe dort.

**Eigenschaften.** Ausserordentlich zerfliessliche (Berzelius, P. A. 1. 35), gelbbraune Masse (Gore, Proc. R. Soc. 18. 157); aus wässriger Lsg. zum Theil als  $H_2O$ -haltiges Salz, zum Theil als  $H_2O$ -freie, amorphe Masse (Gore l. c.); durch Abdampfen im Vakuum bei Lichtabschluss klare, gelbe, schwer zerbrechliche Masse, ähnlich geschmolzenem AgCl (Moissan, J. Ph. Ch. [5] 23. 329). SG. 5,852 bei  $15,5^\circ$  (Gore l. c.). Schmilzt unter sichtbarer Rothglut (Gore), bei  $435^\circ$  (Moissan) zur glänzenden, pechschwarzen Flüss. (Gore), erstarrt zur schwarzen, hornartigen, bei langsamem Abkühlen krystallin. Masse (Gore), zur glänzenden, klingenden, etwas dehnbaren, blätterig-strahligen Masse (Unverdorben, N. Tr. 9. 1, 34); erstarrtes  $AgFl$  lässt



sich nicht pulvern, mitunter zu Platten zerschlagen, wie Pb mit der Scheere schneiden (Pfaundler, A. W. 46, 2. Abth. 259); schmelzendes AgFl leitet den Strom, wie ein Metall, ohne Gasentwicklung (Gore). Die Bildungswärme für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HFl} (\text{Gas}) = 2\text{AgFl} + \text{H}_2\text{O}$  ist 32800 cal., für  $\text{AgCl} + \text{HFl} = 12900$  cal., für  $0,5\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{HFl} = 9200$  cal. (Guntz, A. ch. [6] 3. 5). Lösl. in 0,55 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15,5^\circ$  unter Wärmeentwicklung zur alkalischen Flüss. von SG. 2,61; die Lsg. zeigt Uebersättigung, erstarrt beim Berühren mit Pt (Gore).

In trockener Luft ist AgFl bei Rothglut beständig, in feuchter wird es rasch unter Abscheidung von Ag zersetzt (Gore l. c.); aus dem wasserhaltigen Salze durch Erhitzen dargestelltes enthält Ag, HFl entweicht (Pfaundler); wird nach einiger Zeit an der Luft durch Bildung von  $\text{Ag}_2\text{Fl}_2$  (siehe oben) unlösl. (Moissan l. c.). Am Lichte ist trockenes Salz unveränderlich (Gore). Vom Strome eines Smee'schen Elementes wird die wässerige Lsg. sehr leicht zersetzt (Gore, Ch. N. 50. 150); geschmolzenes AgFl leitet wie ein Metall. H zersetzt weder trockenes Salz im Sonnenlicht, noch gelöstes bei gewöhnlicher T., bei beginnender Rothglut dagegen vollständig; O ist auf das feste Salz in Rothglut, auch auf die wässerige Lsg. ohne Wirkung. Cl zersetzt beim Schmelzen vollständig; die wässerige Lsg. wird zersetzt nach:  $8\text{AgFl} + 8\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{AgCl} + 3\text{AgOCl} + 8\text{HFl} + \text{O}$  oder  $= 7\text{AgCl} + \text{AgClO}_2 + 8\text{HFl} + \text{O}$ ; HCl, wenn trocken, zersetzt bei  $15,5^\circ$  nur oberflächlich, geschmolzenes dagegen vollständig; Br wirkt weder bei gewöhnlicher noch etwas höherer T. ein, zersetzt in Rothglut vollständig; J gibt beim Erhitzen AgJ.JFl; HFl bildet bei  $13^\circ$  ein bei gelindem Erhitzen zersetzliches, saures Salz. S gibt beim Erhitzen  $\text{Ag}_2\text{S}$  und Schwefelfluorid.  $\text{SO}_2$  ist bei beginnender Rothglut ohne Wirkung;  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Dampfform gibt AgCl,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und Schwefelfluorid; N ist in Rothglut auf festes Salz, wie auf gelöstes ohne Wirkung; von trockenem AgFl werden 844 Vol.  $\text{NH}_3$  absorbiert, geschmolzenes wird dadurch zersetzt; N-O-Verbindungen sind ohne Wirkung (Gore, Ch. N. 23. 13; 24. 23, 291);  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  geben AgCl (Moissan); C zersetzt nicht, ebenso wenig CO,  $\text{CO}_2$ ,  $(\text{CN})_2$ , HCN; Leuchtgas gibt in Rothglut Ag, HFl und  $\text{CFl}_4$ ;  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  geben AgCl;  $\text{CS}_2$  in Dampfform zersetzt nach:  $4\text{AgFl} + \text{CS}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + \text{CFl}_4$  (Gore l. c.); Si zersetzt, B nicht;  $\text{SiO}_2$  gibt beim Schmelzen  $\text{SiFl}_4$ , Ag und O;  $\text{B}_2\text{O}_3$  zersetzt mit Heftigkeit (Pfaundler),  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{BCl}_3$  geben AgCl (Moissan).

**AgFl. $\text{H}_2\text{O}$**  bildet sich beim Verdunsten einer neutralen, auch alkalischen Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in wässriger HFl im Vakuum; nach Frémy (A. ch. [3] 47. 39) bilden sich je nach der T. kleine, gelbliche Würfel, die im Vakuum nur einen Theil des  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, beim Erhitzen unter Entweichen von HFl und O ein Gemenge von Ag und AgFl geben, oder farblose Prismen, die im Vakuum alles  $\text{H}_2\text{O}$ , zum Theil auch HFl verlieren, daneben AgFl und AgFl.Ag(OH) geben; nach Marignac (A. Min. [5] 12. 21) bilden sich nur ziemlich grosse, zerfliessliche, quadratische Kryst., die sich bei der geringsten T.-Erhöhung gelbbraun färben. Durch Lösen von wasserfreiem AgFl wird zum Theil wasserfreies, zum Theil wasserhaltiges Salz erhalten (Gore, Proc. R. Soc. 18. 157).

Die Lsg. schmeckt metallisch, schwärzt die Haut (Gay-Lussac und Thénard). Bei der Elektrolyse wird am — Pol ein Gas entwickelt, das die Ag-Elektroden rasch zersetzt. H, O, N sind ohne Wirkung (Gore, Ch. N. 23. 13), HCl (Gay-Lussac und Thénard), HBr, HI (Gore) fällen die respektiven Ag-Verbindungen, HClO<sub>3</sub> fällt nicht, HBrO<sub>3</sub> und HJO<sub>3</sub> fällen reichlich, NH<sub>3</sub> zersetzt die konz. Lsg.; ein Gemenge von CO und CO<sub>2</sub> fällt einen braunen Niederschlag, (CN)<sub>2</sub> fällt gleichfalls, Si scheidet kryst. Ag ab (Gore); fixe Alkalien zersetzen (Gay-Lussac und Thénard), B und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht (Gore).

**AgFl. 2H<sub>2</sub>O** wird beim Stehen einer konz. AgFl-Lsg. als glashelle, harte, parallel mit einander verwachsene Prismen erhalten (Pfaundler l. c.). Die Bildungswärme für  $\text{AgFl} + 2\text{H}_2\text{O} = 4900 \text{ cal.}$ , die Lösungswärme in einer grossen Menge H<sub>2</sub>O bei 10° = — 1500 cal. (Guntz, C. r. 98. 819). Ziemlich unbeständig; an feuchter Luft fast so zerfliesslich als CaCl<sub>2</sub>, gibt beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, besonders im Vakuum, HFl und H<sub>2</sub>O ab, wird oberflächlich von ausgeschiedenem Ag schwarz und geht in AgFl.Ag(OH) über (Pfaundler l. c.).

**Verbindungen des AgFl.** **AgFl.HFl** entsteht beim Lösen von Ag<sub>2</sub>O in einem grossen Ueberschusse von HFl; beim Verdunsten kleine, braune, sehr saure, zerfliessliche Kryst., deren Lsg. zur Sättigung Ag<sub>2</sub>O bedarf (Frémy l. c.); aus HFl und AgFl bei 13° als beim gelinden Erhitzen zersetzliches Salz (Gore, Proc. R. Soc. 18. 157).

**AgFl.Ag(OH)** wird beim Eindampfen einer neutralen Lsg. von frisch gefälltem Ag<sub>2</sub>O in HFl in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade nach vorangegangener Abscheidung eines dünnen Häutchen von metallischem Ag als messinggelbe, flimmernde Kryst., schwierig rein, erhalten; zersetzt sich mit H<sub>2</sub>O, auch über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Unverdorben, N. Tr. 9. 1, 34). Geschmolzenes AgFl bedeckt sich beim Aufbewahren in nicht ganz trockenen Gefässen unter Abgabe von HFl mit gelben Kryst., die auch in feuchter CO<sub>2</sub> entstehen; in H<sub>2</sub>O lösl. unter Abscheidung von Ag<sub>2</sub>O. CO<sub>2</sub> fällt aus der Lsg. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Pfaundler l. c.).

## Silber und Schwefel.

**Silbersub sulfid** wird aus den mit H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> und Weinsäure aus Ag<sub>2</sub>O-Salzen dargestellten Salzen des angeblichen Ag<sub>4</sub>O durch Na<sub>2</sub>S oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S gefällt (von der Pfordten, B. 1887. 1458); aus Ag<sub>4</sub>Fl<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>S (Guntz, C. r. 112. 861). Tiefschwarzer, amorpher, leicht zu dekantirender und filtrirbarer Körper, lösl. in warmer, verd. HNO<sub>3</sub>, auch in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Abscheidung von S (Unterschied von Ag<sub>2</sub>S). Aus der Lsg. von Ag<sub>4</sub>S in heisser HCl fällt H<sub>2</sub>O weisses AgCl, aus der von Ag<sub>2</sub>S dunkles AgCl; konz. KCN löst beide Sulfide ganz gleich. Die Lsg. von Ag<sub>4</sub>S wird durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weiss, die von Ag<sub>2</sub>S schwarz gefällt; in KMnO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sich Ag<sub>4</sub>S ohne Abscheidung von S; beim Stehen unter H<sub>2</sub>O, auch beim Trocknen zerfällt es in Ag<sub>2</sub>S + Ag<sub>2</sub> (von der Pfordten l. c.).



## Silbersulfid.

$\text{Ag}_2\text{S}$ ; MG. 247,30; 100 Thle. enthalten 87,07 Ag, 12,93 S.

Vorkommen. Natürlich als Silberglanz oder Argentit, Daleminzit und Akanthit; über Vorkommen des  $\text{Ag}_2\text{S}$  in Verbindungen siehe unten.

Bildung. Durch Erhitzen von Ag in S-Dampf und Vertreiben des überschüssigen S in einem Strome von N oder von O und HCl-freier  $\text{CO}_2$  (Stas, Bl. de l'Acad. de Belg. [2] 9. 253); beim Leiten von mit N gemischtem S-Dampfe über rothglühendes Ag als kleine, farrenkrautartig gruppirte, reguläre Kryst., ohne dass Schmelzung eintritt; bei längerem Erhitzen wird die Zahl der Kryst. kleiner, sie selbst jedoch bedeutend grösser (Margottet, C. r. 85. 1142). In  $\text{CS}_2$  gelöster S vereinigt sich mit Ag so gut wie nicht (Obach, J. pr. [2] 18. 258); beim Erhitzen von Ag mit S und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht amorphes  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Geitner, A. 129. 350). Durch Zusammenpressen eines Gemenges von Ag und S unter 7000 Atm. vereinigen sich durch eine Pressung 4,51%, durch zwei 12,43%, durch vier 46,74%, durch sechs 69,41% des Gemenges (Spring, Bl. [2] 41. 492). Durch Erhitzen von mit S geschichteten Ag-Platten. Beim Erhitzen von Ag im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strome (Stas l. c.); bei absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit wirken Ag und  $\text{H}_2\text{S}$  bei gewöhnlicher T. nicht auf einander (Cabell, Ch. N. 50. 208), aus AgCl bildet sich in Glühhitze regulär kryst.  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Durocher, C. r. 32. 823), auch  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  geben im Rose'schen Tiegel  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Carnot, C. r. 89. 167). Durch Füllen gelöster Ag-Salze mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder löslichen Sulfiden; auch aus in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtem  $\text{Ag}_2\text{O}$ : Gummi arabicum enthaltende Lsgn. werden nicht gefällt (Lefort und Thibault, Ph. J. Trans. [3] 13. 301). Beim Schmelzen von Ag mit  $\text{K}_2\text{S}_3$  und Ausziehen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  färbt Ag bei gewöhnlicher T. bleigrau, nach 6 Wochen bildet sich eine leicht abspringende, krystallin. Kruste von  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Priwoznik, A. 164. 46). Beim Erhitzen von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$  mit  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  auf über  $180^\circ$  bilden sich akanthitähnliche Krystallnadeln (Weinschenk, Z. Kryst. 17. 486). Aus Ag und  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{SO}_2$  bei  $200^\circ$  in mikroskopischen, regulären Kryst.

Eigenschaften. Argentit kryst. regulär, findet sich auch baum-, faden-, netzförmig; metallglänzend; SG. 7,196 bis 7,365. Analysen bei Klaproth (Beitr. 1. 158), Lindaker (Vogl, Mineralreichthum Joachimsthal's 1857. 78); Daleminzit kryst. rhombisch, isomorph mit  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; SG. 7,044 bis 7,049 (Breithaupt, B. H. Z. 21. 98; 22. 44); Akanthit gleichfalls rhombisch, SG. 7,16 bis 7,326 (Kenngott, P. A. 95. 462; Dauber, A. W. 39. 2. Abth. 685). Künstliches  $\text{Ag}_2\text{S}$  kryst. nach Umständen regulär oder rhombisch, gefälltes ist amorph. Kryst. ist schwärzlich-bleigrau, gefälltes schwarz, schmilzt leicht. Die Bildungswärme für 1 Aeq.  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = 27900$  cal. (Berthelot, C. r. 78. 1175), für  $(\text{Ag}^2, \text{S}) = 5340$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381), für  $\text{Ag}^2\text{N}^2\text{O}^2\text{Ag, H}_2\text{SAg} = 47630$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1), dieselbe nach Favre und Silbermann = 57520 cal.

H in Glühhitze zersetzt in Ag und  $H_2S$  (Rose); gibt beim Erhitzen an der Luft Ag und  $SO_2$ , bei gelindem Rösten auch etwas  $Ag_2SO_4$  (Larranaga, Gilb. 22. 304). Wasserdampf in Glühhitze gibt  $H_2S$  und etwas Ag (Regnault), Cl zersetzt in der Kälte nicht, in der Hitze langsam (Rose, P. A. 42. 540; Fellenberg l. c. 50. 72),  $SO_2$ -Lsg. verändert nicht (Berthier).  $NH_3$  löst es nicht, aus AgCl-haltigem wird etwas gelöst (Gredy, C. r. 14. 757).  $HNO_3$  löst unter Abscheidung von S; KCN löst, schon bei gewöhnlicher T. (Skey, Ch. N. 36. 36), die Lsg. wird durch sehr viel  $K_2S$  schwarz gefällt, auch durch HCl (Hahn, B. H. Z. 29. 66). Pb gibt beim Schmelzen Ag und PbS,  $CuCl_2$ -Lsg. zersetzt nicht (Karsten-Boussingault); bei Gegenwart von NaCl entstehen AgCl und CuS (Boussingault, A. ch. 51. 350), scheint auch ohne NaCl so zu wirken (Skey l. c.). Ag schmilzt in allein Verhältnissen damit zusammen; gibt den sogen. Niello. Hg zersetzt nur sehr langsam unter Bildung von  $HgS$  (Skey),  $Hg(NO_3)_2$  ist ohne Wirkung (Wackenroder); Fe wirkt wie Pb.

**Verbindungen des  $Ag_2S$  mit Sulfiden.**  $2Ag_2S.P_2S_3$  wird durch Glühen von  $2Ag_2S.P_2S_3$  und  $2Ag_2S.P_2S_3$  als dunkelbraunes Pulver erhalten (Berzelius, A. 46. 254).

$Ag_2S.P_2S_3$  entsteht durch Behandeln von aus AgCl mit Zn und  $H_2SO_4$  reduzierten und bei gewöhnlicher T. getrocknetem Ag mit  $P_2S_3$  und ganz gelindes Erwärmen im H-Strome als schwarze, gepulvert dunkelviolettblaune Masse, die beim Erhitzen in der Retorte in die Komponenten zersetzt wird (Berzelius).

$2Ag_2S.P_2S_3$  bildet sich aus Ag, P und S beim Erhitzen im H-Strome unter äusserst heftiger Reaktion. Grauer Klumpen, zerrieben ein hellgelbes Pulver, das beim Erhitzen in S und  $2Ag_2S.P_2S_3$  zerfällt (Berzelius).

$2Ag_2S.P_2S_3$  entsteht beim Erhitzen von  $Ag_2S.P_2S_3$  mit 4 At. S als bräunlich-pomeranzengelbe, gepulvert sattgelbe Masse, die beim Glühen unter Luftabschluss in  $2Ag_2S.P_2S_3$  übergeht (Berzelius).

$12Ag_2S.As_2S_3$  fällt aus  $NH_3$ -Lsg. von AgCl mit Lsg. von  $As_2S_3$  in KOH als dunkelgelber Niederschlag (Berzelius, P. A. 7. 150).

$3Ag_2S.As_2S_3$  kommt natürlich als Proustite oder lichte Rothgültigerz vor; kryst. hexagonal, cochenilleroth, diamantglänzend. SG. 5,42 bis 5,56; Analysen bei Field (Soc. 12. 12), Rose (P. A. 15. 472). Entsteht durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Feuererscheinung; cochenillerothe Masse, die im H-Strome  $As_2S_3$  und As entwickelt (Wöhler, A. 27. 159); durch Zersetzung einer Ag-Salzlsg. mit  $Na_3AsS_4$  bei Gegenwart von  $NaHCO_3$  oder von  $Ag_2S.As_2S_3$  mit  $NaHCO_3$  bei 250 bis 350° als rothe, durchsichtige Kryst. (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129).

$2Ag_2S.As_2S_3$  bildet sich beim Erhitzen von  $Ag_2S.As_2S_3$ ; schwarz, gepulvert hellbraun, beim Erhitzen bei Luftabschluss unveränderlich (Berzelius).

$Ag_2S.As_2S_3$  entsteht durch Fällung von  $Na_3AsS_4$  mit  $AgNO_3$  als hellbrauner, bald schwarz werdender Niederschlag, der beim Erhitzen bei Luftabschluss  $As_2S_3$  entwickelt und in das vorige übergeht (Berzelius).

$2Ag_3AsS_4.Ag_3AsS_4$ , natürlich als Xanthokonit, ist hexagonal;



dunkelroth bis nelkenbraun, SG. 5 bis 5,2. Analyse bei Plattner (P. A. 64. 275).

$3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ . Die Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  färbt sich mit  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Na}_3\text{HAS}_4$  zuerst dunkelbraun, sodann fällt ein schwarzer Niederschlag, der als Pulver braun ist, beim Erhitzen an der Luft in  $\text{Ag}_2\text{S}$  übergeht, bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmilzt und zum grauen, metallglänzenden Kuchen erstarrt (Berzelius l. c.).

$5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , natürlich als Stephanit, ist rhombisch; metallglänzend, eisenschwarz, SG. 6,27. Analysen bei Rose (P. A. 15. 474), Kerl (B. H. Z. 1853. Nr. 2), Weissenbach (J. techn. Ch. 10. 209).

$3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , natürlich als Pyrargyrit, ist hexagonal (Sella, Accad. Sc. Torino. 1866), cochenilleroth bis schwarz, metallglänzend, SG. 5,7 bis 5,9. Analysen bei Wöhler (A. 27. 157), Böttger (Rammelsberg, Hdwb. 2. 106), Field (Soc. 12. 12), Weissenbach (l. c.). Wird künstlich erhalten durch Glühen von  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  (Rammelsberg, P. A. 52. 218), durch Zusammenschmelzen der Komponenten (Fournet, J. pr. 2. 264), aus  $\text{AgCl}$  und  $\text{SbCl}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Glühhitze (Durocher, C. r. 32. 825), wie das entsprechende As-Salz (Sénarmont l. c.). Dunkelroth, als Pulver schön roth, krystallin.; nach Sénarmont in deutlicheren Kryst. als künstlicher Proustit.

$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , natürlich als Miargyrit, ist monoklin, eisenschwarz, in dünnen Splittern blutroth durchscheinend, diamantglänzend, SG. 5,2 bis 5,4. Analyse bei Rose (P. A. 15. 469). Hieher gehören ferner Pyrostilpnit, Rittingerit, Bolivianit.

$3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  entsteht beim Kochen von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$  nach:  $8\text{Sb}_2\text{S}_3 + 15\text{AgNO}_3 = 10\text{Ag}_3\text{SbS}_4 + 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; durch Füllen von  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  mit unzureichendem  $\text{AgNO}_3$  als braunschwarzer, trocken brauner Niederschlag; gibt, bei  $130^\circ$  getrocknet, in der Retorte geglüht S und  $\text{SO}_2$  neben  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , wird mit  $\text{KOH}$  unter Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  zersetzt (Rammelsberg, P. A. 52. 218).

$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ , künstlicher Silberwismuthglanz, entsteht durch Lösen von 1 Thl.  $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$  in 30 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und Schütteln mit  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{AgNO}_3$  als schwarzgraues Pulver; geschmolzen grauweiss, metallglänzend, krystallin. SG. 6,96 bei  $15^\circ$  (Schneider, J. pr. [2] 42. 414).

$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ . Aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. fällt  $\text{CaS}_x\text{CS}_2$  einen dunkelbraunen, im Ueberschuss lösl. Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz, glänzend ist, bei der Dest. S und etwas  $\text{CS}_2$  gibt (Berzelius).

$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S}$  entsteht durch galvanische Zersetzung von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{S}$ ; schöne Säulen, die sich mit  $\text{HNO}_3$  allmählich zersetzen, wobei  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entstehen (Becquerel).

$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{PbS}$  wird durch Glühen von  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{PbS}$  im Kohlentiegel neben Ag erhalten (Fournet); natürliches  $\text{PbS}$  enthält fast stets  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

$5(\text{Ag}_2, \text{Pb})\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ , natürlich als Freieslebenit, ist monoklin, stahlgrau, metallglänzend, SG. 6 bis 6,4. Analysen bei Wöhler (P. A. 46. 146), Escosura (A. Min. [5] 8. 495), v. Payr (J. Min. 1860. 579).

$(\text{Ag}_2, \text{Pb})\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , natürlich als Brogniartit, ist regulär, grauschwarz, SG. 5,95. Analyse bei Damour (A. Min. [4] 26. 227).

$(\text{Ag}_2, \text{Cu})\text{S}$ , natürlich als Stromeyerit, ist rhombisch, dunkelstahlgrau, metallglänzend; SG. 6,2 bis 6,3. Analyse bei Stromeyer (Schw. 19. 325), Sander (P. A. 40. 313), Taylor (Proc. Ac. Philad. 1859), Domeyko (A. Min. [4] 3. 9), Collier (Dana's Syst.).

10( $\text{Ag}_2, \text{Cu}_2$ )S.(As<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>)S<sub>3</sub>, natürlich als Polybasit, ist rhombisch; eisenschwarz, metallglänzend; SG. 6,21; Zusammensetzung sehr schwankend. Analyse bei Rose (P. A. 15. 573), Tonner (Lotos. 1859. 85).

### Silberthiosulfat.

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; MG. 327,16; 100 Thle. enthalten 70,69  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 29,31  $\text{S}_2\text{O}_3$ .

Durch Fällung von überschüssiger, konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$ , Auswaschen des  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  enthaltenden Niederschlages mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Ausziehen des ersteren mit  $\text{NH}_3$  und Fällen dieser Lsg. mit  $\text{HNO}_3$ , der Niederschlag ist thunlichst rasch durch Pressen zu trocknen. Bei Anwendung äquivalenter Mengen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  entsteht ein weisser, durch Zersetzung sofort gelb, braun, schwarz werdender Niederschlag, der zuletzt  $\text{Ag}_2\text{S}$  ist. Schneeweisses, süss schmeckendes Pulver, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Herschel, Edinb. Phil. J. 1. 26), leicht zersetzlich in  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rose, P. A. 33. 240). Die Bildungswärme aus gleichen Mol.  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2600$  cal., die Zersetzungswärme unter Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_3 = 20000$  cal.; bei 15° für beide zusammen beobachtet 23000 cal. (Fogh, C. r. 110. 709).

**Doppelsalze.**  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit  $\text{AgCl}$  und Zufügen von  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Kleine, perlgänzende, sehr süss schmeckende, in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. Schuppen (Herschel l. c. 1. 398).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich durch Lösen von  $\text{AgCl}$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und Krystallisiren; zuerst kryst. das folgende Salz, dann kleine, harte, glänzende, sechsseitige Säulen dieses Salzes; süss, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , schwärzt sich beim Erhitzen unter Schmelzen und Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Herschel, Edinb. Phil. J. 1. 398). Durch Fällen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. mit  $\text{AgNO}_3$ ; der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallin., bräunt sich beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , ist nach dem Trocknen ein schmutzigweisses Krystallpulver, das beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , auch an der Luft durch Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  schwarz wird, dann nicht mehr völlig in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lösl. ist; auch lösl. in  $\text{NH}_3$ , wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Lenz, A. 40. 94). Die Bildungswärme aus den beiden Salzen ist 17400 cal., aus  $\text{AgCl}$  mit Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 17400 - 13000$  (für  $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaCl} + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 = -13000$ ) = 4400 cal. (Fogh l. c.).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Krystallisiren der Lsg. von  $\text{AgCl}$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch Verdunsten, enthält so dargestellt viel  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Herschel l. c.); durch Sättigen einer konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit  $\text{AgCl}$  bis zur bleibenden Trübung, Fällen mit Alk., Waschen des Niederschlages mit Alk. und möglichst rasches Trocknen bei niederer T. im Vakuum (Lenz l. c.). Seideglänzende, büschelförmig vereinigte Blättchen, beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum grosse Krystallblätter; durch Lösen in wässrigem Alk. in der Wärme und Erkalten faserige Nadeln (Lenz). Luft- und lichtbeständig, zersetzt sich bei 100° allmählich unter Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; ebenso bei langem Kochen der wässrigen Lsg.;  $\text{HCl}$  fällt langsam ein Gemenge von  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Herschel), in  $\text{NH}_3$  und in warmem, wässrigem Alk. (Lenz).



Seinem Leitungsvermögen entsprechend muss es die Konstitution eines Salzes einer dreibasischen Säure besitzen, somit 1 At. Na als Bestandtheil des negativen Komplexes enthalten; die Formel im Original nachzusehen (Barth, O. 9. 176).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht durch Fälln. der Lsg. von AgCl in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Alk. oder beim Verdunsten als sechsseitige Säulen. Durchdringend süß, bei 1:32000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  ist der Geschmack noch deutlich wahrnehmbar, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Herschel). Beim Zufügen von mehr AgCl, als gelöst wird, bildet sich ein weisses, in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., beim Aufbewahren unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  zersetzliches Krystallpulver, das in  $\text{NH}_3$  lösl., daraus auch in grosser Verdünnung durch Säuren unverändert fällbar ist (Herschel).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3$  wird durch Lösen von AgCl in  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  und Fälln. mit Alk. als weisser, sehr süß, durch Erhitzen zersetzlicher Niederschlag erhalten; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Herschel).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrS}_2\text{O}_3$  bildet sich beim Uebergiessen von AgCl mit  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  als weisses, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wlösl. Pulver, lösl. in  $\text{NH}_3$ , sehr süß (Herschel).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbS}_2\text{O}_3$  fällt aus der Lsg. des Ca-Doppelsalzes mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  als weisser Niederschlag (Herschel).

#### Silbersulfit.

$\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ; MG. 295,18; 100 Thle. enthalten 78,35  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 21,65  $\text{SO}_2$ .

**Bildung.** Aus  $\text{AgNO}_3$  mit nicht überschüssiger  $\text{SO}_2$  (Berthier, A. ch. [3] 7. 82), überschüssige  $\text{SO}_2$  zersetzt es (Muspratt, A. 50. 286) beim längeren Stehen in gewöhnlicher T., sogleich beim Kochen (Rose, P. A. 33. 240) in Ag,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2$  (Berthier; Rose; Kern, Ch. N. 33. 35); auch durch Fälln. von  $\text{AgNO}_3$  mit Sulfit-Lsgn. im Ueberschusse derselben lösl. (Rose). Weisser, körniger Niederschlag (Berthier), dem AgCl ähnlich, wasserfrei, von unangenehmem Geschmack (Muspratt), wird an der Luft purpurfarbig, zuletzt schwarz (Muspratt), gibt beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $200^\circ$  neben  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  krystallin. Ag und  $\text{SO}_2$  (Geitner), beim Erhitzen für sich unter Glühhitze dieselben Produkte, in Glühhitze Ag, O und  $\text{SO}_3$  (Muspratt), wird beim Erhitzen auf  $100^\circ$  durch eine Stunde kaum verändert, bei  $400^\circ$  in einigen Sekunden schwarz (Sodeau, Ch. N. 65. 102), von stärkeren Säuren, nicht von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (Berthier), von Cl schon bei gewöhnlicher T. (Krutwig, B. 1881. 304) zersetzt; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Berthier), wlösl. (Muspratt), fast unlösl. in wässriger  $\text{SO}_2$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  (Berthier), lösl. in Sulfiten unter Bildung von Doppelsalzen.

**Doppelsalze.**  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  ist in  $\text{K}_2\text{SO}_3$  lösl. (Rose, P. A. 52. 463).

$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Mischen der ges. Lsgn. der beiden Salze plötzlich in kleinen, perlglänzenden Nadeln aus; unges. Lsgn. geben über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grössere Kryst., die Mutterlauge ist fast frei von Ag; durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (Svensson, Lund's Univers. Arsskrift 1869; auch B. 1871. 713).

$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  entsteht durch Lösen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ; beim Erwärmen zersetzlich, beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grosse, gelbbraune, glasglänzende Prismen, neben denen sich  $\text{Ag}$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  abscheiden; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wird allmählich dadurch zersetzt (Svensson l. c.)

$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  wird durch Sättigen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lsg. mit  $\text{AgCl}$  und Verdunsten im Exsiccator als zolllange, feine, weisse, glänzende Prismen erhalten (Svensson l. c.).

$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 4(\text{NH}_4)\text{HSO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  wird aus der Mutterlauge des vorigen, auch durch Lösen von  $\text{AgCl}$  in dem Gemische von neutralem und saurem Salze erhalten; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Erwärmen der Lsg. zersetzlich, wird an der Luft schwarz (Svensson l. c.).

### Silberhemisulfat.

$\text{Ag}_4\text{SO}_4$ . Nur in Form eines Doppelsalzes bisher bekannt. Entsteht aus  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  bei Einwirkung von mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzter Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  als die Verbindung  $7(\text{Ag}_4\text{SO}_4 \cdot \text{Ag}_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{Ag}_6\text{PO}_4 \cdot \text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Hellbraunes, an der Luft unveränderliches, durch längeres Erwärmen auf  $160^\circ$  violett werdendes Pulver; in Folge des Gehaltes an metallischem  $\text{Ag}$  mitunter schwarz. Sehr beständig; beim Erhitzen bis fast zur Rothglut wird es lila, dann roth, beim Abkühlen nimmt es die ursprüngliche Farbe wieder an; selbst in Rothglut wird  $\text{SO}_3$  nicht abgegeben;  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  zersetzen es unter Bildung von sogen. Hemichlorid und Hemibromid, weiterhin in  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr} + \text{Ag}$ ; heisse konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist ohne Wirkung; ebenso  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{KOH}$  zersetzt langsam unter Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $\text{FeSO}_4$  verändert es nicht (Carey Lea, Sill. [3] 44. 322).

### Silbersulfat.

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; MG. 311,14; 100 Thle. enthalten 74,33  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 25,67  $\text{SO}_3$ .

**Bildung.** Beim Erhitzen von Silberfeile mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; am besten aus durch Milchsücker reducirtem  $\text{Ag}$ , Verjagen des Säureüberschusses im Pt-Gefässe, Waschen des kalten Salzes mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Erhitzen bis über den Sied. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Stas, Bl. de l'Acad. de Belg. [2] 9. 322); durch siedende  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  wird  $\text{Ag}$  rasch und ohne Gasentwicklung gelöst, beim Eingiessen in  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ab, die Lsg. enthält  $\text{SO}_3$  (Divers und Shimidzu, Soc. 47. 636). Durch Abdampfen von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Trockne, durch Lösen von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durch Fällen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. Nach Stas (l. c.) wird die  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in verd., in einer Pt-Schale kochende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegossen, der Niederschlag mehrmals mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgekocht, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und bei  $350^\circ$  in einem von organischen Substanzen völlig freien Luftstrom erh. Kryst.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  wird durch Lösen des gefällten Salzes in heisser  $\text{HNO}_3$  und Abkühlen erhalten (Mitscherlich, P. A. 12. 138); auch durch Uebergiessen von  $\text{Ag}$ -Blech mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zusatz einiger Tropfen konz.



$\text{HNO}_3$ ; unter Gasentwicklung und tiefrother Färbung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden sich zuerst Kryst. des sauren Salzes, nach längerem Stehen die des neutralen  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Braham, Ch. N. 42. 163); durch Lösen des gefällten Salzes in 15 bis 20 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Anziehen von  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft (Schultz, P. A. 133. 137).

Eigenschaften. Blendend weisse (Stas), meist sehr kleine, glänzende Kryst., rhombisch, isomorph mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Mitscherlich l. c.). SG. 5,341 (Karsten), 5,410 (Filhol), des geschmolzenen 5,425 (Schröder). Dekrepitirt stark bei ca.  $300^\circ$ , schmilzt im Pt-Gefässe und bei Abwesenheit von organischer Substanz ohne Gewichtsverlust in dunkler Rothglut, zerfällt in sehr hoher T. in Ag,  $\text{SO}_2$  und O (Gay-Lussac, J. pr. 11. 70). Ueber Leitungsvermögen der Lsg. für den Strom vergl. Bouty (C. r. 98. 140) und Jäger (M. 8. 721), über die elektromotorische Verdünnungskonstante Miesler (M. 8. 193). Die Bildungswärme für  $(\text{Ag}^2, \text{S}, \text{O}^4) = 167280$  cal., für  $(\text{Ag}^2, \text{O}^2, \text{SO}^2) = 96200$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, \text{SO}^3) = 58140$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 14490$  cal.; die Lösungswärme  $-4480$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382). Lösl. in 87 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Wentzel), in 68,58 Thln. von  $100^\circ$ , Sied. der Lsg.  $100^\circ$  (Kremers, P. A. 92. 497); in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$  lösen sich 0,58, durch Alkalisulfat wird die Löslichkeit nur wenig vermehrt,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in 15%iger Lsg. erhöht die Löslichkeit auf 0,85 für 100 Thle. (Eder, J. pr. [2] 17. 44); leichter lösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daraus durch  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise fällbar (Schnaubert, Von der Verwandtschaft, 65), ebenso in  $\text{HNO}_3$ .

H reducirt es bei verhältnissmässig niedriger T. zu Ag (Stas); beim Erhitzen im Luftstrom wird die  $\text{SO}_3$  ganz vertrieben (Hensgen, R. 2. 124);  $\text{O}_3$  führt es in bläulichschwarzes  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  über (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186), Cl wirkt erst bei Schmelz-T. ein (Krutwig, B. 1881. 304); HCl als trockenes Gas zersetzt es bei  $100^\circ$ , indem unter bemerkbarer Wärmeentwicklung 2 Mol. absorbiert werden (Hensgen l. c.), S scheidet beim Kochen mit der Lsg.  $\text{Ag}_2\text{S}$  ab (Filhol und Senderens, C. r. 93. 152), Kohle zersetzt bei dunkler Rothglut unter Bildung von Ag,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  (Gay-Lussac l. c.), CO scheidet in Glühhitze Ag ab (Stammer, P. A. 82. 136).

$\text{AgHSO}_4$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in weniger als 3 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in schwach gelblichen Prismen (Schultz l. c.).

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in 4 bis 6 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,75 in grossen, dünnen, perlglänzenden Blättchen (Schultz l. c.).

$\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in 8 bis 10 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,6 bis 1,7 als farblose, flache Prismen, durch Stehen der Lsg. an der Luft und Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  als lange, grosse Prismen (Schultz l. c.; Braham l. c.). Schmilzt theilweise bei  $100^\circ$ , vollständig flüss. bei  $150^\circ$ , erstarrt beim Erkalten zur grossblättrigen krystallinischen Masse, wandelt sich nach einigen Tagen auch im zugeschmolzenen Gefäss in kleine, flache Prismen um (Schultz l. c.).

Verbindungen des  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,18 auf  $\text{Ag}_2\text{S}$ , auch beim Eintragen von S in

mässig konz., erw. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  nach:  $4\text{AgNO}_3 + 2\text{S} = \text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{NO}_2$ . Schweres, kermesfarbiges Pulver, ohne krystallin. Struktur, lösl. in siedender  $\text{HNO}_3$ , wird von siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ , von  $\text{HCl}$  schon in der Kälte in  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $2\text{AgCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt (Poleck und Thümmel, B. 1883, 2435).

$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Zusammenschmelzen der Komponenten, erstarrt zur kryst. Masse (Rose, P. A. 52. 463).

**Silberdithionat**  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Lösen von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in wässriger  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  erhalten (Heeren, P. A. 7. 191). Die Säure muss sofort nach der Darstellung verwendet werden, da sie sonst zersetzt ist (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 117). Rhombische, luftbeständige Kryst.; über deren optische Konstanten vergl. Topsoë und Christiansen, P. A. Ergb. 6. 499); schwärzt sich am Lichte, zerfällt beim Erwärmen zum grauen Pulver, das beim Lösen in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas  $\text{Ag}_2\text{S}$  hinterlässt; lösl. in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$  (Heeren l. c.). Die Lösungswärme =  $-10360$  cal. (Thomsen, J. pr. [2] 17. 165).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der gemischten Lsg. der beiden Salze in grossen, luftbeständigen, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwitternden Kryst.; mit den beiden Komponenten anscheinend isomorph (Kraut, A. 118. 96).

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  (Langlois),  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (Fordos und Gélis),  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  (Kessler) geben mit  $\text{AgNO}_3$  weisse, durch Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  rasch gelb, zuletzt schwarz werdende Niederschläge.

## Silber und Stickstoff.

**Silberammonium**  $(\text{NH}_3\text{Ag})_2$  entsteht bei der Einwirkung von  $(\text{NH}_3\text{Na})_2$  auf  $\text{AgCl}$  als tiefblaue, metallglänzende Flüss., die bei gewöhnlicher T. erst im Verlauf eines Tages zerfällt (Weyl, P. A. 123. 353).

Die Silberammoniumverbindungen enthalten fast ausnahmslos auf 1 Ag 1  $\text{NH}_3$  oder 2  $\text{NH}_3$ ; sie können, wie die analogen Verbindungen anderer Metalle, von den einwerthigen Gruppen  $\text{NH}_3\text{Ag}$  Silberammonium oder  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Ag}$  Silberdiammonium abgeleitet werden; die Verbindungen mit den vorstehend schon besprochenen Elementen, d. i. O bis inklusive S, folgen hier, die Verbindungen mit N und den späteren Elementen bei denselben.

## Silberoxydammoniak.

Berthollet's Knallsilber; Formel unbekannt.

**Bildung.** Durch Fälln von  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{Ca(OH)}_2$ -Wasser, Entfernen des anhängenden  $\text{H}_2\text{O}$  durch Auflegen auf Fliesspapier und Uebergiessen mit konz.  $\text{NH}_3$ , wobei ein Geräusch wie beim Löschen von  $\text{CaO}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  wahrzunehmen ist; das auf der Oberfläche sich bildende Häutchen wird durch frisches  $\text{NH}_3$  gelöst, die Flüss. abgegossen und das unlösliche Knallsilber in kleinen Mengen auf Papier



vertheilt (Berthollet, Cr. A. 1788. 2, 390). Durch Kochen von mit KOH aus  $\text{AgNO}_3$  gefälltem  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit einem Gemenge von  $\text{NH}_3$  und KOH, wobei wegen des KOH kein  $\text{Ag}_2\text{O}$  gelöst wird (Faraday, Soc. 4. 268). Durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{AgCl}$  in  $\text{NH}_3$ , Zusetzen von KOH in kleinen Stücken, so lange Aufbrausen eintritt, Verdünnen der schwarzen Flüss. mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Abfiltriren und Auswaschen des schwarzen Niederschlages auf dem Filter (L. A. C., J. Ph. 13. 615); auch beim Stehenlassen der Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in konz.  $\text{NH}_3$  an der Luft oder Erwärmen auf dem Wasserbade (Raschig, A. 233. 93). Kryst. zu erhalten aus der nach Berthollet's Vorschrift erhaltenen, abgegossenen Flüss.; aus jeder Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$ , auch von  $\text{AgCl}$  (Proust), in  $\text{NH}_3$  beim Stehen an der Luft, besonders beim Erwärmen (Higgins, Minutes of a Soc. for philos. Exper. 344).

Eigenschaften. Schwarzes Pulver oder schwarze, fast metallglänzende, undurchsichtige Kryst.; explodirt bei der geringsten Berührung, durch Stoss, Reibung, Erwärmen, Elektrizität, oft schon beim Schütteln mit der Flüss., in der die Bildung erfolgt (Higgins l. c.), auf das Heftigste unter Zerschmetterung der Gefässe; die Explosion erfolgt schon beim Auffallen einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  auf das feuchte Präparat; auch beim Abgiessen der Flüss., wenn die oberflächlich gebildete Kruste dabei zerbricht (Raschig l. c.). Lösl. in  $\text{NH}_3$  allmählich, in KCN fast momentan; dabei bilden sich nach:  $\text{Ag}_3\text{N} + 3\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{AgCN} + 3\text{KOH} + \text{NH}_3$  (Raschig). Die Zusammensetzung entspricht gewöhnlich  $\text{Ag}_3\text{N}$ , somit wäre es Silbernitrüd, selten  $\text{Ag}_2\text{HN}$ , d. i. Silberimid (Raschig); unter Zurechnung von 1,5 resp. 1  $\text{H}_2\text{O}$  wäre es  $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ , resp.  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ .

In Lösung. Beim Lösen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  bleibt ein Rückstand, der sich wie Knallsilber verhält (Gay-Lussac); die Lsg. ist vollständig (Faraday); nach Fischer (Kastn. 9. 357) löst sich frisch gefälltes völlig, trockenes  $\text{Ag}_2\text{O}$  theilweise; die farblose Lsg. gibt Kryst. (Berthollet; Higgins; Gay-Lussac), eine graue, glänzende Haut, angeblich  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Faraday); bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen scheidet die Lsg. metallisches Ag, kein Knallsilber ab; gibt mit KOH, Alk., Ae. einen weissen Niederschlag, der veränderlich, nach dem Trocknen durch Erwärmen oder Reiben verpufft (Faraday); aus Alkalichloriden, Phosphaten, Chromaten werden die Säuren vollständig als Ag-Salze gefällt; Pb und Cu reduzieren aus der Lsg. Ag, Sn und Fe reduzieren nicht (Fischer l. c.).

**Verbindungen mit  $2\text{Ag} : 1\text{NH}_3$ .  $2\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ .** Nicht geschmolzenes AgJ absorbirt unter Wärmeentwicklung 1 Mol.  $\text{NH}_3$ ; weiss, wird an der Luft unter Abgabe des  $\text{NH}_3$  wieder gelb (Rammelsberg, P. A. 48. 170); nach Longi (G. 13. 86) existirt diese Verbindung nicht, sondern nur  $\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ .

**Verbindungen mit  $1\text{Ag} : 1\text{NH}_3$ .  $\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ .** Durch Uebergiessen von AgJ mit  $\text{NH}_3$ ; dabei geht die Farbe von Gelb in Weiss über. Sehr lose Verbindung, die sich beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Stehen an der Luft unter Rückbildung von gelbem AgJ zersetzt (Carey Lea, Sill. [3] 15. 379; Longi l. c.). Beim Stehen von mit  $\text{NH}_3$  übergossenem AgJ

am Lichte tritt dunkle, zuletzt tiefviolette Färbung auf, die bei längerer Insolation unter Entweichen von  $\text{NH}_3$  wieder verschwindet; in verschlossenen Gefässen tritt die Erscheinung nicht ein (Carey Lea l. c.).

**$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .** Trockenes  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  absorbiert sehr langsam und nahezu ohne T.-Erhöhung  $2\text{NH}_3$ ; die Verbindung gibt beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  und etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ist völlig lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose, P. A. 20. 153).

**Verbindungen mit  $1\text{Ag} : 2\text{NH}_3$ .**  **$\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ .** Gefälltes  $\text{AgCl}$  absorbiert bei gewöhnlicher T., ohne sich zu erw., langsam und unter geringer Vol.-Vergrößerung 17,31 bis 17,91%  $\text{NH}_3$  (Rose l. c.; auch Faraday, A. ch. 24. 212); die Menge  $\text{NH}_3$  entspricht annähernd  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ; geschmolzenes  $\text{AgCl}$  absorbiert nur wenig  $\text{NH}_3$ . Beim Stehen einer Lsg. von  $\text{AgCl}$  in  $\text{NH}_3$  in unvollständig geschlossenen Gefässen bilden sich wasserhelle, oft  $\frac{1}{4}$  Zoll lange, rhomboëdrische Kryst. (Faraday), weisse, undurchsichtige, rhombische Tafeln (Kane, A. ch. 72. 290), die am Lichte, auch unter  $\text{NH}_3$ -Lsg. schwarz werden, an der Luft, auch unter  $\text{H}_2\text{O}$  unter Verlust von  $\text{NH}_3$  in  $\text{AgCl}$  übergehen (Faraday l. c.); beim Erhitzen von  $\text{AgCl}$  mit ges.  $\text{NH}_3$ -Lsg. im geschlossenen Rohre entstehen lange, flache Prismen, ebenso veränderlich wie die nach anderen Methoden erhaltenen Kryst.; am Lichte geben sie unter Schwärzung sehr zerbrechliche, mikroskopische Blättchen (Terreil, C. r. 98. 1279). Die Bildungswärme beträgt für 1 Aeq.  $\text{NH}_3$  11580 cal.; bei niedriger T. scheint auch  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  zu existieren, das bei  $20^\circ$  in  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  übergeht (Isambert, C. r. 86. 968). Zersetzt sich bei  $37,7^\circ$  (Faraday); schmilzt im geschlossenen Rohre erh. zwischen  $88$  und  $95^\circ$ , blüht sich dabei auf, siedet bei  $99^\circ$ , wird dabei trocken und weiss (Niemann, Br. Arch. 36. 180).

**$\text{AgClO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .** Aus der Lsg. von  $\text{AgClO}_3$  in  $\text{NH}_3$ ; prismatische Kryst., die bei  $100^\circ$  unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  schmelzen, bei  $279^\circ$   $\text{AgClO}_3$  hinterlassen, bei schnellem Erhitzen unter Feuererscheinung, ebenso durch Erhitzen oder Schlag auf ein Gemenge mit brennbaren Körpern explodieren. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk.;  $\text{KOH}$  fällt aus der wässerigen Lsg. Berthollet's Knallsilber (Wächter, De chloratibus. Berlin 1843. 31).

**$\text{AgClO}_4 + 2\text{NH}_3$  (?)** fällt aus der Lsg. von  $\text{AgClO}_4$  in  $\text{NH}_3$  als krystallin. Körper (Mitscherlich).

**$\text{AgBr}$  und  $\text{NH}_3$**  scheinen sich nicht mit einander zu verbinden; trockenes  $\text{AgBr}$  absorbiert  $\text{NH}_3$  nicht (Rammelsberg, P. A. 55. 248); aus warm ges. Lsg. von  $\text{AgBr}$  in  $\text{NH}_3$  fällt beim Erkalten ein blassgelbes Pulver (Berthier, A. ch. 77. 417), nach einiger Zeit weisse, glänzende, durch Erhitzen in  $\text{AgBr}$  und  $\text{NH}_3$  zerfallende Kryst. (Liebig, Schw. 48. 108); dieselben sind nur  $\text{AgBr}$ , frei von  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg); bei der beim  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  eingehaltenen Darstellung tritt bei  $100^\circ$  Schmelzung und nach kurzer Zeit heftige Explosion ein (Terreil, C. r. 98. 1279).

**$\text{AgBrO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$**  entsteht beim Verdunsten einer warm ges. Lsg. von  $\text{AgBrO}_3$  in  $\text{NH}_3$  als farblose Säulen; zersetzlich an der Luft, auch im geschlossenen Gefässe, unter gelblicher Färbung, Bildung von  $\text{AgBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}$ , zerfällt beim Erhitzen plötzlich unter Zischen und Umherschleudern von gelbem  $\text{AgBr}$  (Rammelsberg, P. A. 52. 94).

**$\text{AgJ} \cdot 2\text{NH}_3$ .** Darstellung wie bei  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ; dabei wird nur wenig  $\text{AgJ}$  gelöst; sehr feine, glimmerartige Blättchen, mikroskopische,



achtseitige Tafeln, die anfänglich weiss, am Lichte rasch violett, an der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  rasch gelb werden (Terreil l. c.).

$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht beim Abkühlen der warm ges. Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in konz.  $\text{NH}_3$ . Wasserhelle, quadratische Kryst., Messungen bei Mitscherlich (P. A. 12. 141), im Dunkeln luftbeständig, im Lichte schwarz werdend, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , daraus unverändert kryst. Aus der wässrigen Lsg. fällt  $\text{KOH}$  Berthollet's Knallsilber (Mitscherlich, P. A. 9. 414; 12. 141).

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$  bildet sich durch Uebersättigen der wässrigen Lsg. des  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6$  mit  $\text{NH}_3$  in kleinen Kryst. (Heeren, P. A. 7. 192); glänzende, rhombische Säulen, die am Lichte grau werden, beim Erhitzen  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  geben, in  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Zersetzung lösl. (Rammelsberg, P. A. 58. 298).

**Silberimidosulfonat**  $\text{NAg}(\text{SO}_3\text{Ag})_2$ , weisser, wösl., krystallin. Niederschlag, Darstellung siehe bei der freien Säure (Bd. 2, 1. Abth.) (Berglund, B. 1876. 252).

**Silberhyponitrit**  $\text{Ag}_2(\text{N}_2\text{O}_2)$ . Darstellung und Eigenschaften siehe bei der Säure (Bd. 2, 1. Abth.); entsteht vielleicht auch beim Schmelzen von  $\text{AgNO}_2$  neben  $\text{Ag}$  (Divers). Bei der Einwirkung von  $\text{NO}$  auf  $\text{SnO}(\text{OK})_2$  sich bildendes  $\text{SnO}(\text{OK})(\text{N}_2\text{O}_2\text{K})$ , Kaliumnitrosostannat, gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen grauen Niederschlag von  $\text{Sn}(\text{OAg})(\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag})$ , Silbernitrosostannat; durch Lösen dieses in  $\text{HNO}_3$  und Füllen mit  $\text{NH}_3$  entsteht  $\text{Ag}_2(\text{N}_2\text{O}_2)$  (Divers und Haga, Soc. 47. 361).

### Silbernitrit.

$\text{AgNO}_2$ ; MG. 153,89; 100 Thle. enthalten 75,29  $\text{AgO}$ , 24,71  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

**Bildung.** Aus  $\text{AgNO}_3$  bei mehrstündigem Kochen mit pulverförmigem  $\text{Ag}$  unter Entwicklung von  $\text{NO}$ , Abdampfen der Lsg. bis zum SG. 2,4 und Abkühlen, die Lsg. erstarrt beim Ausgiessen in ein anderes Gefäss plötzlich zur Krystallmasse, die beim Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  die Verbindung als gelbes Pulver zurücklässt; aus der Lsg. auch durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Alk. füllbar (Proust). Durch Schmelzen gleicher Theile  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ , Auflösen der erkalteten Masse in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Abkühlen (Persoz, A. ch. [3] 23. 48); Behandlung mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  ist wegen der Zersetzlichkeit des Salzes mit grossen Verlusten verbunden (Lang, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1860; Fischer, P. A. 74. 120). Durch Füllen einer konz. Lsg. von 16 Thln.  $\text{AgNO}_3$  mit konz. Lsg. von 10 Thln.  $\text{KNO}_3$ , Abkühlen, Waschen des Niederschlages, Absaugen des  $\text{H}_2\text{O}$  und rasches Trocknen im Wasserbade (V. Meyer, A. 171. 23). Durch Füllen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  (Péligot, A. ch. 77. 68). Durch Füllen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  und Abdampfen des Filtr. zur Krystallisation; wird aus dem  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  das überschüssige  $\text{BaO}$  entfernt, so kryst. das Salz nicht (Hess, P. A. 12. 261).

**Eigenschaften.** Als Pulver fast rein weiss; die Kryst. sind um so gelber, je grösser sie sind; durch freiwilliges Verdunsten der

heiss bereiteten Lsg. schöne, oft mehrere Zoll lange Prismen, nicht triklin (Fischer l. c.), sondern rhombisch (Fock, Z. Kryst. 17. 177), wasserfreie, farblose Nadeln, die sich an der Luft grünlich färben (Persoz). Schwärzt sich am Lichte (Hess), an der Luft unter Bildung von Ag und  $\text{AgNO}_3$  (Proust), wird in Berührung mit organischen Substanzen, auch Papier, oberflächlich zu Ag reduziert (Fischer), bei  $100^\circ$ , wenn ganz trocken, unverändert; beginnt bei  $140$  bis  $150^\circ$  sich zu zersetzen (Lang), zerfällt beim mässigen Erhitzen im Glasrohre in Ag und  $\text{N}_2\text{O}_3$ , entwickelt dabei  $\text{NO}_2$  unter Zurücklassung von  $\text{AgNO}_3$  (Péligot), zersetzt sich beim Erhitzen im offenen Tiegel nach:  $3\text{AgNO}_2 = 2\text{Ag} + \text{AgNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3$ , im bedeckten Tiegel nach:  $2\text{AgNO}_2 = \text{Ag} + \text{AgNO}_3 + \text{NO}$ , beim Erhitzen in feuchter Atm., auch im Wasserdampfbad auf  $98$  bis  $140^\circ$  nach:  $2\text{AgNO}_2 = \text{Ag}_2 + 2\text{NO}_2$  (Divers, Soc. [2] 9. 85; auch Divers und Shimidzu l. c. 47. 630); HCl bildet oberflächlich AgCl (Hess), Chloride zersetzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  angerührtes Salz vollständig (Mitscherlich),  $\text{NO}_2\text{Cl}$  gibt AgCl und  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Exner, Wien. Anz. 1872. 59). Lösl. in 120 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich), in 300 Thln. (Fischer), leichter lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich) unter theilweiser Zersetzung (Lang), llösl. in  $\text{NH}_3$ .

**Silberammoniumnitrit**  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NH}_3$  bildet sich beim Abkühlen der Lsg. von  $\text{AgNO}_2$  in konz., warmem  $\text{NH}_3$  in grossen Kryst. (Mitscherlich, Lehrb.),  $\text{NH}_3$  löst unter Wärmeentwicklung  $\text{AgNO}_2$  auf, nach kurzer Zeit scheiden sich glänzende, gelbe Prismen ab, bei Anwendung von mehr als 1 Mol.  $\text{NH}_3$  erfolgt die Krystallisation erst nach längerer Zeit, die Kryst. sind jedoch besonders schön, verlieren durch Uebergiessen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. sofort ihren Glanz. Die Mutterlauge ist zuerst mit Papier abzusaugen, die Kryst. dann mit Alk., Ae. zu waschen, in trockener Luft liegen zu lassen (Reychler, B. 1883. 2425). Quadratisch, hemiëdrische Kryst., bis 10 mm gross, bisweilen stark verzerrt (Fock, Z. Kryst. 17. 177), schmelzen gegen  $70^\circ$ , erstarren krystallin., verlieren beim Schmelzen  $\text{NH}_3$ , werden beim anhaltenden Schmelzen ganz zersetzt;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  zersetzt in mässiger T. nach:  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 + \text{NH}_3$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl., noch weniger lösl. in Alk., in Ae. fast unlösl. (Reychler).

$\text{AgNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht beim Schütteln von feingepulvertem  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  und Fällen der filtr. Lsg. mit Ae.; weisse Krystallmasse, kaum trocken zu erhalten, da sie an der Luft  $\text{NH}_3$  abgibt,  $\text{H}_2\text{O}$  anzieht (Reychler l. c.).

$\text{AgNO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . Trocken es  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NH}_3$  absorbirt  $\text{NH}_3$ -Gas unter bis zum Schmelzen gehender Wärmeentwicklung; weisse, zusammenhängende Masse, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zerfliesslich an der Luft unter Entweichen von  $\text{NH}_3$  (Reychler l. c.).

**Doppelsalze des  $\text{AgNO}_2$ .**  $2\text{AgNO}_2 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von überschüssiger  $\text{KNO}_2$ -Lsg. zu  $\text{AgNO}_2$ -Lsg. und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $30$  bis  $40^\circ$ ; aus sehr konz. Lsgn. sogleich als Niederschlag (Fischer l. c.; Lang l. c.); aus der bei  $60$  bis  $70^\circ$  mit  $\text{KNO}_2$  ges. Lsg. von  $\text{AgNO}_2$  bei Lichtabschluss und Verdunsten bei mässiger Wärme (Hampe, A. 125. 352). Schöne, grosse, gelbliche, rhombische Tafeln (Hampe; Fischer); zuerst tafelförmige, dann prismatische rhombische



Kryst. (Föck, Z. Kryst. 17. 177), die luftbeständig, beim gelinden Erwärmen in die Komponenten, beim stärkeren Erhitzen unter Zersetzung von  $\text{AgNO}_3$  zerfallen (Fischer, Lang), worauf  $\text{H}_2\text{O}$  das  $\text{KNO}_3$  löst,  $\text{AgNO}_3$  zurücklässt (Fischer); in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, lösl. in  $\text{KNO}_3$ -Lsg., unlösl. in Alk. (Lang).

$2\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Darstellung und Eigenschaften wie beim vorigen (Fischer).

$2\text{AgNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ebenso (Fischer).

### Silbernitrat.

$\text{AgNO}_3$ ; MG. 169,55; 100 Thle. enthalten 68,20  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 31,79  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Geschichtliches. War Geber schon in kryst. Form bekannt: Albertus Magnus wusste, dass die Haut dauernd dadurch geschwärzt wird; Angelus Sala (Mitte des 17. Jahrh.) nannte es Crystalli Dianae oder Magisterium argenti; von Anderen wurde es auch Silbervitriol genannt (Kopp, Gesch. 4. 200).

Bildung und Darstellung. Aus Ag und  $\text{N}_2\text{O}_4$  nach:  $2\text{Ag} + 2(\text{NO})\text{NO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + 2\text{NO}$ , was für die Konstitution des  $\text{N}_2\text{O}_4$  beweisend ist (Divers und Shimidzu, Soc. 47. 630). Durch Lösen von metallischem Ag, auch  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  u. s. w. in verd.  $\text{HNO}_3$ ; beim Erwärmen unter Entwicklung von NO; die farblose Lsg. kryst. bei passender Konzentration. Aus unreinem, Cu-haltigem Ag: 1. durch Abdampfen der Lsg. in  $\text{HNO}_3$ , wobei  $\text{AgNO}_3$  leicht kryst., das zerfliessliche  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in der Mutterlauge bleibt, und mehrmaliges Umkrystallisiren des  $\text{AgNO}_3$  aus  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Mutterlauge enthält stets etwas  $\text{AgNO}_3$ ; bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{HNO}_3$  kryst.  $\text{AgNO}_3$  vollständiger, kann auch wegen seiner geringen Löslichkeit in  $\text{HNO}_3$  durch Waschen der auf einem Trichter gesammelten Kryst. mit  $\text{HNO}_3$  von der Mutterlauge befreit werden (Guibourt, J. Chim. méd. 7. 536). Durch Eindampfen der Lsg. in  $\text{HNO}_3$  bis zur öligen Konsistenz und Zusatz der drei- bis vierfachen Menge  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,25 wird alles  $\text{AgNO}_3$  krystallin. gefällt und mit der gleichen Säure einige Male gewaschen (Palm, J. 1869. 1059). Mierzinski (A. P. [2] 141. 193) dampft zur Trockne, zieht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus, filtr. durch Asbest und fällt mit  $\text{HNO}_3$ ; aus den Mutterlaugen wird  $\text{AgCl}$  gefällt und durch Kochen mit dem doppelten Gewicht KOH vom SG. 1,25 und Glycerin zu Ag reduziert. 2. Durch Abdampfen der Lsg. in  $\text{HNO}_3$  zur Trockne und Erhitzen bis zum Schmelzen; dabei zersetzt sich  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  zuerst unter Blasenbildung, die Masse verliert die grünliche Farbe, gibt bei richtiger Leitung der Operation eine Cu-freie Lsg.; bei nicht hinreichendem Schmelzen bleibt  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  unzersetzt, bei zu starkem Erhitzen wird auch  $\text{AgNO}_3$  zersetzt (Brandenburg, Scher. A. 2. 125; Martius, Repert. 9. 319; Trautwein l. c. 12. 153); 90%iger Alk. löst aus der zur Trockne gebrachten Masse  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , das meiste  $\text{AgNO}_3$  bleibt ungelöst (Nölle, A. 2. 92). 3. Durch partielle Fällung der Lsg. mit KOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Digestion der übrigen Lsg. mit dem ausgewaschenen Niederschlag; dabei werden fremde Metalle aus der Lsg. durch das im Niederschlag befindliche

$\text{Ag}_2\text{O}$  verdrängt; das Verfahren ist insbesondere zur Aufarbeitung von gebrauchten Zn-, Cd-, Cu-, Fe-haltigen photographischen Bädern geeignet, der Niederschlag, so lange er noch  $\text{Ag}_2\text{O}$  enthält, weiter benutzbar (Gräger, A. P. [2] 118. 228; D. 200. 109). 4. Durch Fällern sehr unreiner Ag-Lsgn. zunächst als  $\text{AgCl}$ , Abscheidung von Ag daraus (siehe bei Darstellung von Ag) und Lösen des Metalles in  $\text{HNO}_3$ ; ein für Ag-Rückstände besonders brauchbares Verfahren gründet sich auf die Zersetzung des  $\text{AgCl}$  mit Fe und HCl; das Fe-haltige Ag wird bis zum Schwinden der Cl-Reaktion gewaschen, in  $\text{HNO}_3$  gelöst, weniger als die Hälfte der Lsg. mit NaOH gefällt, das  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  enthaltende  $\text{Ag}_2\text{O}$  ganz rein ausgewaschen, mehr als die Hälfte der Lsg. zur Trockne abgedampft, der Rückstand bis zum ruhigen Schmelzen erh., nach dem Erkalten in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, vom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abfiltr., in der Lsg. vorhandenes  $\text{AgNO}_3$  durch ganz wenig  $\text{HNO}_3$  oxydirt und diese Lsg. mit dem  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ -haltigen  $\text{Ag}_2\text{O}$  gekocht, dabei nach:  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 3\text{Ag}_2\text{O} = 6\text{AgNO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  eine Fe-freie Lsg. erhalten; das aus derselben durch Krystallisation gewonnene  $\text{AgNO}_3$  ist rein, entspricht den Anforderungen der Pharmacopoea Germanica (Dietel, Ph. Z. 37. 16).

Eigenschaften. Wasserhelle, rhombische Kryst. (Brocke, A. Phil. 23. 162; Scacchi, P. A. 109. 365; Rammelsberg, Krystallogr. Chem. Berlin 1885. 121); scheint dimorph zu sein, da es als solches rhombisch, mit  $\text{NaNO}_3$  zusammen hexagonal kryst. (Kopp, B. 1879. 868). SG. 4,3554 (Karsten), 4,328 (Schröder). S.  $198^\circ$  (Pohl). Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknetes verliert beim Erhitzen bis zum S.  $\frac{1}{4000}$  seines Gewichtes (Stas); kryst. ist nicht hygroskopisch, geschmolzenes aber wohl (Stas). Geschmack metallisch, bitter; wirkt auf organische Substanzen ätzend, zerstörend, schwärzt sie bei Einwirkung des Lichtes. Die Bildungswärme für  $(\text{Ag} + \text{N} + \text{O}_3) = 28700$  cal. (Berthelot, C. r. 91. 779), für  $(\text{Ag}, \text{N}, \text{O}_3) = 28740$  cal., für  $(\text{Ag}, \text{O}, \text{NO}^2) = 30745$  cal., für  $(\text{Ag}^2, \text{O}, \text{N}^2\text{O}^3\text{Aq}) = 2\text{AgNO}_3 = 16780$  cal., für  $(\text{Ag}^2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_3\text{Aq}) = 10880$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $0^\circ$  121,9, bei  $19,5^\circ$  227,3, bei  $54^\circ$  500, bei  $85^\circ$  714, bei  $110^\circ$  1111 Thle.  $\text{AgNO}_3$ ; die ges. Lsg. hat Sied.  $125^\circ$  (Kremers, P. A. 92. 497); 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $11^\circ$  lösen 127,7 Thle. (Schnauss, A. P. [2] 82. 260). Die Lösungswärme =  $-5730$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 24),  $-5540$  cal. (Thomsen l. c.). Die Gefrierpunktserniedrigung ist nicht der Menge gelösten  $\text{AgNO}_3$  proportional, mit zunehmender Konzentration stetig abnehmend, beträgt  $0,175^\circ$  für je 1 g in 100 Thln. mit 4 bis 8% Gehalt,  $0,108^\circ$  für 52%ige Lsg. (Rüdorff, P. A. 145. 606); die einer 1%igen Lsg.  $0,145^\circ$ ; die Dampfspannungsverminderung 0,160. 7,6 (Raoult, C. r. 87. 167); die molekulare T.-Erniedrigung zwischen  $-2$  und  $-4^\circ = 34,0$ , früher 29,6 gefunden (Raoult, C. r. 100. 1535). Lösl. in 4 Thln. siedendem Alk. (Weltzien); nach Eder (J. pr. [2] 17. 44) lösen bei  $15^\circ$  100 Thle. Weingeist von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Vol.-%
$\text{AgNO}_3$	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158
	bei $50^\circ$		95	60	40	20	Vol.-%		
$\text{AgNO}_3$			7,3	58,1	98,3	214			



bei 75°	95	80	60	40	20 Vol.-%
AgNO <sub>3</sub>	18,3	42,0	89,0	160	340

in reinem und mit H<sub>2</sub>O ges. Ae. lösen sich nur Spuren; 100 Gew.-Thle. eines Gemenges von 1 Vol. 95%igem Alk. mit 1 Vol. Ae. lösen bei 15° 1,6, von 2 Vol. Alk. und 1 Vol. Ae. 2,3 Thle. AgNO<sub>3</sub>, 100 Thle. mit Ae. ges. H<sub>2</sub>O bei 15° 88,4 AgNO<sub>3</sub>. Ueber Diffusion der Lsg. durch eine Membran vergl. Scheffer (B. 1883. 1903). Das Brechungsvermögen des festen AgNO<sub>3</sub>, berechnet aus dem der Lsg. für Na-Licht bei 23 bis 25° ist 0,1582 (Forster, P. A. [2] Beibl. 5. 656). Elektrische Leitungsfähigkeit siehe bei Bouty (C. r. 98. 140), Arrhenius (Rech. sur la conductibilité galv. des électrolytes. Stockholm 1884; J. 1885. 260), Jäger (M. 8. 721); elektromotorische Kraft bei Bouty (C. r. 90. 917); elektromotorische Verdünnungskonstante bei Miesler (M. 8. 193); galvanische Polarisisation bei Jahn (P. A. [2] 28. 498); Wärmetönung bei der Elektrolyse Boltzmann (M. 8. 230). AgNO<sub>3</sub> wirkt giftig; ist bis zu einem gewissen Grade ein Gegengift gegen Schlangengift; wird letzteres mit AgNO<sub>3</sub> gemischt eingespritzt, so ist die Wirkung schwächer; wird aber zuerst Schlangengift und dann AgNO<sub>3</sub> eingespritzt, so erliegen die Versuchsthiere bei hinreichender Dosis des Schlangengiftes doch (Brunton und Fayrer, Proc. R. Soc. 27. 465); wirkt schon in Verdünnung von 1:80000 antiseptisch (Chamberland, Ch. C. 1887. 1259); Milzbrandsporen werden durch Lsg. von 1:1000 nach 2 bis 3 Min. (Jerosch, Diss. Königsberg. Ch. C. 1889. 2. 459), durch Lsg. von 1:8000 nach 70 Stunden (Behring, Ch. C. 1887. 1399) getödtet, wirkt intensiver als 5%ige Phenollsg. und 1%ige HgCl<sub>2</sub>-Lsg. (Jerosch l. c.). Als Konstitution nimmt Henry (C. r. 96. 1062) NO<sub>3</sub>.Ag—Ag.NO<sub>3</sub> an, da aus AgNO<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.Cl.Br die Verbindung NO<sub>3</sub>.Ag—AgBr entsteht.

Schwärzt sich am Lichte nicht, nur bei Gegenwart von organischen Substanzen; zerfällt bei beginnender Rothglut in Ag, O, N und NO<sub>2</sub>; verpufft auf glühenden Kohlen, entzündet sich mit Kohle gemengt unter dem Hammer ohne Verpuffung, mit schwacher Verpuffung durch Schlag auf das Gemenge mit S, unter sehr heftiger auf das Gemenge mit P (Fischer, P. A. 74. 120); H reduziert gelöstes AgNO<sub>3</sub> nur bei sehr langer Einwirkung, die Menge des ausgeschiedenen Ag ist genau der Menge des absorbirten H proportional, die anfangs neutrale Lsg. nimmt saure Reaktion an (Beketoff, C. r. 79. 1413); wirkt anfangs nicht ein, nach etwa 1/2 Stunde wird Ag gefällt, die freigewordene HNO<sub>3</sub> zu HNO<sub>2</sub> reduziert, alles in Lsg. bleibende AgNO<sub>3</sub> in AgNO<sub>2</sub> verwandelt; aus verd. Lsgn. wird alles Ag als Metall gefällt, da 7%ige HNO<sub>3</sub> auf Ag nicht oder fast nicht lösend wirkt (Russel, Soc. [2] 12. 3); reiner, sorgfältig mit NaOH und AgNO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschener H ist auf neutrale Lsg. von 3 g auf 100 H<sub>2</sub>O ohne Einwirkung, bei 80° entsteht ein leichter, graugelber Niederschlag; geschmolzenes, stets alkalisch reagirendes AgNO<sub>3</sub> wird in der Kälte wie in der Wärme ohne Bildung von Ag angegriffen; angesäuerte Lsg. reagirt nicht, AgNO<sub>2</sub> ist neben HNO<sub>3</sub>, besonders in der Wärme nicht existenzfähig (Pellet, C. r. 78. 1132); O<sub>2</sub> fällt aus der Lsg. bläulich-schwarzes Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186); Cl in AgNO<sub>3</sub>-Lsg. eingeleitet, gibt AgCl und HClO (Balard, A. ch. 57. 241); Cl-Wasser



reagirt nach:  $6\text{AgNO}_3 + 6\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{AgCl} + \text{AgClO}_3 + 6\text{HNO}_3$  (Weltzien); Chloride reagiren verschieden;  $\text{SOCl}_2$  gibt  $\text{AgCl}$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}(\text{NO}_3)$ ,  $\text{SO}_3\text{HCl}$  gibt  $\text{AgCl}$  und  $\text{SO}_3\text{H}.\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ist selbst beim Destilliren über  $\text{AgNO}_3$  ohne Wirkung (Thorpe, Soc. 41. 297);  $\text{PSCl}_3$  reagirt nach:  $\text{PSCl}_3 + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{AgCl} + \text{SO}_2 + 2\text{NOCl} + \text{N}_2\text{O}_4$  (Thorpe und Dyson l. c. 41. 297); J reagirt wie Cl (Weltzien), gibt  $\text{AgJ}$  und  $\text{AgJO}_3$  (Nacquet, Bl. 1860. 27. Januar); S bildet beim Kochen mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Fillhol und Senderens, C. r. 93. 152); Se reagirt beim Sied. noch leichter nach:  $4\text{AgNO}_3 + 3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HNO}_3$ , im geschlossenen Rohre nach:  $6\text{AgNO}_3 + 3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 6\text{HNO}_3$  (Senderens, C. r. 104. 175); Te wirkt bei  $100^\circ$  etwas weniger rasch nach der ersten Gleichung bei Se (Senderens l. c.).  $\text{NH}_3$  reagirt nach:  $2\text{AgNO}_3 + 4\text{NH}_3 = (\text{NH}_3.\text{Ag})_2\text{O} + 2\text{NH}_4.\text{NO}_3$  (Prescott, Ch. N. 42. 31), bei Zusatz von so viel  $\text{NH}_3$ , dass  $(\text{NH}_4).\text{NO}_3$  entstehen kann, nach:  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , weiterhin wird  $\text{Ag}_2\text{O}$  im  $\text{NH}_4.\text{NO}_3$  gelöst und durch mehr  $\text{NH}_3$   $\text{AgNO}_3.2\text{NH}_3$  gebildet (Draper, Pharm. J. Trans. [3] 17. 487); konz.  $\text{HNO}_3$  löst  $\text{AgNO}_3$  nicht, sondern fällt es aus wässerigen Lsgn. (Schweigger-Seidel, Schw. 64. 127); P in feiner Vertheilung fällt aus verd. Lsgn. langsam metallisches Ag (Stas), amorpher P reagirt nach:  $10\text{AgNO}_3 + \text{P}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ag} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{HNO}_3$  (Senderens l. c.);  $\text{PH}_3$  wirkt auf konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. nach derselben Reaktionsgleichung wie  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$ , nämlich nach:  $6\text{AgNO}_3 + \text{PH}_3 = 2(\text{PAg}_3.3\text{AgNO}_3) + 3\text{HNO}_3$  unter Bildung einer sehr unbeständigen gelben Verbindung, die sich bald dunkel färbt; beim Einleiten von fast reinem  $\text{PH}_3$  in konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. können in Folge der Bildung von selbstentzündlichem  $\text{PH}_3$  Explosionen eintreten; wegen der leichten Oxydirbarkeit des  $\text{PH}_3$  sind die Erscheinungen nicht so einfach wie bei  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  (Vitali, L'Orosi, 15. 397; 16. 10); vergl. auch bei  $\text{PAg}_3.3\text{AgNO}_3$  (Poleck und Thümmel). As reduziert unter Bildung von  $\text{As}_4\text{O}_6$  (Senderens l. c.);  $\text{AsH}_3$  färbt mit  $\text{AgNO}_3$  getränktes Papier bei Anwendung von konz. Lsg. sofort, von verd. Lsg. nach einiger Zeit dunkel,  $0,0000032\text{As}_4\text{O}_6$  sind so noch nachweisbar (Reichardt, A. P. [3] 21. 585); die Reaktion soll nach Lassaigne  $12\text{AgNO}_3 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 12\text{Ag} + \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HNO}_3$  sein, kann aber nicht richtig sein, da feinvertheiltes Ag schon von 0,4%iger Säure angegriffen wird (Marchlewski, B. 24. 2269); nach Vitali (l. c.) verläuft die Reaktion nicht, wie Lassaigne annimmt, sofort unter Abscheidung von metallischem Ag, sondern nach:  $6\text{AgNO}_3 + 2\text{AsH}_3 = 2\text{AsAg} + 6\text{HNO}_3$  und  $6\text{AgNO}_3 + 2\text{AsAg}_3 = 2(\text{AsAg}_3.3\text{AgNO}_3)$  erfolgt anfangs die Bildung eines gelben Niederschlages, der erst weiterhin nach  $2(\text{AsAg}_3.3\text{AgNO}_3) + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ag}_2 + 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HNO}_3$  unter Abscheidung von Ag zerfällt; der von Marchlewski gegen die Lassaigne'sche Reaktion erhobene Einwand, dass metallisches Ag neben freier  $\text{HNO}_3$  nicht bestehen könne, ist nicht zutreffend, es wird kein Ag gelöst, keine  $\text{HNO}_2$  gebildet, die Abscheidung von metallischem Ag erfolgt nur durch  $\text{AsH}_3$ , nicht den damit gemengten H; vergl. auch bei  $\text{AsAg}_3.3\text{AgNO}_3$  (Poleck und Thümmel).  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  wirkt verschieden, je nachdem das Salz allein oder bei Gegenwart von Säure oder  $\text{NH}_3$  einwirkt; im letzteren Falle entstehen nur  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ; bei Gegenwart von Säure theilweise



auch  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , um so mehr, je mehr Säure zugegen (Preis und Raymann, Ch. C. 1887. 32).  $\text{SbH}_3$  wirkt der gewöhnlichen Annahme gemäss nach:  $6\text{AgNO}_3 + 2\text{SbH}_3 = 2\text{SbAg}_3 + 6\text{HNO}_3$ ; nach Vitali (l. c.) ist auch bei  $\text{SbH}_3$  ein ganz analoger Vorgang wie bei  $\text{AsH}_3$  anzunehmen, der schwarze Niederschlag ist nicht  $\text{SbAg}_3$ , sondern besteht der Gleichung  $2(\text{SbAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3) + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ag}_2 + 2\text{H}_3\text{SbO}_3 + 6\text{HNO}_3$  entsprechend aus Ag und  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ , die durch HCl wie Weinsäure vollständig entzogen werden kann, indess metallisches Ag zurückbleibt; bei der Einwirkung von HCl auf den Niederschlag tritt keine H-Entwicklung ein; vergl. auch bei  $\text{SbAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$  (Poleck und Thümmel). CO und  $\text{CO}_2$  gemengt, reduzieren nicht, Leuchtgas gibt nach 14 Tagen deutlichen Niederschlag ( $\text{Ag}_2\text{S}$  ?) (Gore, Ch. N. 48. 295);  $\text{SiH}_4$  scheint analog wie andere Metalloid-H-Verbindungen zu wirken (Buchner, B. 1885. 317; vergl. auch Poleck und Thümmel, B. 1883. 2435); Cu wirkt nicht, wie Gladstone und Tribe (Ch. N. 24. 4) annehmen, derart, dass der Gehalt der  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in Prozenten zu der chemischen Wirkung im Verhältniss von 2:3 steht, sondern die Wirkung ist abhängig von der Konzentration (Langley, Soc. 45. 633).

Anwendung. In der Photographie, der Analyse. In der Form von Höllenstein, Lapis infernalis, als Aetzmittel in der Chirurgie.

**Verbindungen des  $\text{AgNO}_3$ .**  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCl}$  fällt aus der Lsg. von pulverigem, mit HCl gewaschenem Ag in  $\text{HNO}_3$  in deutlichen Kryst., die durch Waschen mit einem Gemische gleicher Theile Alk. und Ae. von  $\text{AgNO}_3$  zu befreien sind. Farblose, glänzende Prismen, S.  $160^\circ$ , die sich am Lichte nur langsam schwärzen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  rasch, durch Alk. langsam, durch Alk. und Ae. nicht zersetzen (Reichert, J. pr. 92. 237). Aus der Lsg. von AgCl in  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. kryst. reines oder fast reines AgCl aus (Schnauss, A. P. [2] 82. 260; Kremer, P. A. 92. 497; Risse, A. 111. 39; Debray, C. r. 70. 995).

$\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$  wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten als krystallin. erstarrende Masse vom S.  $182^\circ$  erhalten (Kremer l. c.); auch durch Lösen von frisch gefälltem AgBr in sehr konz. heisser Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  und Abkühlen, Trennen der Mutterlauge von den feinen Kryst. vor dem völligen Erkalten, da sonst  $\text{AgNO}_3$  mit ausfällt (Risse l. c.); bei der Einwirkung von  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{Cl}$  auf  $\text{AgNO}_3$  bei Gegenwart einer zur völligen Lsg. unzureichenden Menge von Alk. auf dem Wasserbade (Henry, C. r. 96. 1062). Seidenglänzende Nadeln (Riche, J. Ph. [3] 33. 343; Risse l. c.), farblos, schwärzt sich bald am Lichte. S.  $175^\circ$ ; erstarrt zur gelblichen, krystallin. Masse, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. sofort zersetzt (Risse l. c.).

$\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$  entsteht durch vollständige Sättigung der siedenden, mässig konz. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  mit AgJ und Abkühlen, auch beim Lösen eines Gemenges von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und AgJ in  $\text{HNO}_3$  (Preuss, A. 29. 329; Stürenberg, A. P. [2] 143. 12); aus konzentrierter oder  $\text{HNO}_3$ -haltiger Lsg. scheidet sich je nach der Menge des gelösten AgJ ein hell- bis braungelbes Oel aus, das beim Erkalten zur gelben, krystallin. Masse erstarrt; es enthält 2 bis 9  $\text{AgNO}_3$  auf 3 AgJ (A. W. Hofmann, Phil. J. Trans. [2] 1. 29), gibt mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  gekocht beim Abkühlen Kryst. von  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$ , die davon abgegossene Flüss. enthält nur

ca. 2,87% AgJ (Kremer, J. pr. 71. 54); bildet sich auch bei der Einwirkung von  $C_2H_5.J.Cl$  auf  $AgNO_3$  bei gewöhnlicher T. (Henry, C. r. 96. 1149). Wasserhelle Nadeln, auch deutliche Kryst., anscheinend regulär (Schnauss l. c.), weiss, krystallin. (Kremer l. c.), S. 94° (Kremer), schwärzt sich rasch am Lichte (Schnauss), ist fast unempfindlich gegen Licht (Kremer);  $H_2O$  scheidet AgJ ab, das sich in der Wärme wieder löst, worauf  $2AgNO_3.AgJ$  kryst. (Stürenberg l. c.); wenig  $H_2O$  löst ohne Zersetzung, mehr  $H_2O$  fällt AgJ vollständig (Kremer), absoluter Alk. zersetzt nicht, löst aber auch nicht; konz. Lsg. von  $AgNO_3$  löst die Verbindung (Schnauss); beim Schmelzen löst es überschüssiges AgJ, färbt sich gelb, der S. wird erniedrigt (Kremer).

**$2AgNO_3.AgJ$**  entsteht durch Lösen von AgJ in siedender, ziemlich konz. Lsg. von  $AgNO_3$  und Abkühlen (Stürenberg l. c.); 100 Thle. einer bei 11° ges.  $AgNO_3$ -Lsg. nehmen in der Kälte 2,3, beim Sied. 12,3 Thle. AgJ auf (Schnauss); aus der Mutterlauge des beim Vorigen Salz erwähnten gelben Oeles (Hofmann l. c.); durch wiederholtes Kochen dieses Oeles mit Lsg. von  $AgNO_3$  als schwach gelblicher, in wenig  $H_2O$  völlig lösl. Rückstand (Risse l. c.); durch Fällung der Lsg. des vorigen Salzes in siedender, konz. Lsg. von  $AgNO_3$  mit Alk. (Stürenberg l. c.); durch Zusammenschmelzen von  $2AgNO_3$  und 1 AgJ als krystallin. erstarrende, zum Theil in heissem  $H_2O$  lösl. Masse; die wässrige Lsg. gibt beim Erkalten Kryst. von  $2AgNO_3.AgJ$  (Risse). Perlglänzende Nadeln (Weltzien, A. 95. 127), aus verd. Lsg. lange, farblose Nadeln, aus konz. Lsgn. kleine Schuppen (Riche l. c.); schwärzt sich rasch am Lichte; S. 105°, Erstarrungspunkt 98°. Beim Erstarren steigt die T. wieder auf 105° (Risse); durch  $H_2O$  zersetzlich (Weltzien; Riche); die Zersetzung ist unvollständig, weil das ausgeschiedene AgJ die weitere Einwirkung verhindert; auch durch viel Alk. zersetzlich (Risse; Henry), in wenig siedendem  $H_2O$  lösl. (Risse).

**$AgNO_3.Ag_2S$**  fällt beim Einleiten von  $H_2S$  in konz.  $AgNO_3$ -Lsg. als gelbgrüner Niederschlag aus, der sich durch Auswaschen mit  $H_2O$  oder Alk. unter Abscheidung von  $Ag_2S$  schwärzt, wird von verd.  $HNO_3$  nicht verändert, verliert lufttrocken bei 180° fast nichts an Gewicht, ist dann ein dunkelgrünes Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, amorph, empfindlich gegen Licht, gibt beim schwachen Erhitzen rothe Dämpfe unter gleichzeitiger Schwärzung, bei stärkerem Erhitzen entweicht ein Theil des S als  $SO_2$ , bei starkem Glühen bleibt Ag zurück (Poleck und Thümmel, B. 1883. 2435).

**$AgNO_3.NH_3$** . Auf Zusatz von  $NH_3$  zu neutraler Lsg. von  $AgNO_3$  fällt ein anfangs weisser, rasch braunschwarz werdender, nur Spuren von  $NH_3$  und  $HNO_3$  enthaltender Niederschlag, der höchstens 6,7% des vorhandenen Ag beträgt; durch Abdampfen des Filtr. auf dem Wasserbade erfolgt noch Abscheidung von etwas Ag und  $Ag_2O$ , und nach nochmaligem Filtriren erstarrt die Flüss. zu einem Magma von farblosen, glänzenden Krystallnadeln, die mit Alk. und Ae. zu waschen, in niedriger T. zu trocken sind. Schwärzt sich am Lichte, ist in  $H_2O$  nur zum Theil unter Abscheidung eines braunen Niederschlages lösl., ziemlich lösl. in Alk., nur sehr wenig in Ae., aus der alkoholischen Lsg. durch Ae. in schönen, glänzenden Nadeln abscheidbar, dem Verhalten gegen  $C_2H_5.J$  zufolge nicht  $(NH_3.Ag)NO_3$ , sondern entweder



$\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_3$  oder  $\text{NO}(\text{OH})(\text{OAg})(\text{NH}_3)$  (Reychler, B. 1883. 990, 2420).

$\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht durch Uebersättigen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  (Wetzlar, Schw. 53. 103; Mitscherlich, P. A. 9. 413); dabei bildet sich zuerst  $\text{Ag}_2\text{O}$  nach:  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; das  $\text{Ag}_2\text{O}$  löst sich grösstentheils im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und auf Zusatz von mehr  $\text{NH}_3$  entsteht  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ; entsteht auch aus  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_3$  (Draper, Pharm. J. Trans. [3] 17. 487). Lange, schöne, glänzende, rhombische Prismen (Marignac, A. Min. [5] 12. 24), schwärzt sich am Lichte (Mitscherlich), ist bei  $100^\circ$  von konstantem Gewicht (Marignac), schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich nach:  $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 = 3\text{Ag} + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{N}$  (Kane, A. ch. 72. 282); lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  fällt feinvertheiltes, metallisches Ag. wahrscheinlich nach vorübergehender Bildung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  nach: I.  $2(\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3) + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{NH}_3$  und II.  $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$  (Weltzien, A. 138. 129; Böttger, D. 210. 317);  $\text{P}_2\text{S}$  fällt einen grauschwarzen, zumeist aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  bestehenden Niederschlag (Berzelius, A. 46. 140);  $\text{KOH}$  gibt Berthollet's Knallsilber (Draper l. c.); As, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu reduzieren rasch zu Ag, Sb und Hg wirken langsamer, Bi und Fe gar nicht (Fischer).

$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  entsteht bei der Absorption von  $\text{NH}_3$ -Gas durch trockenes  $\text{AgNO}_3$  bei einer bis zum S. sich steigenden T.-Erhöhung: weisse Masse, die beim Erwärmen  $\text{NH}_3$  entwickelt, ganz lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose, P. A. 20. 153).

$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{KNO}_3$ . Die beiden Salze kryst. in allen Verhältnissen mit einander, bei wenig  $\text{AgNO}_3$  auch  $\text{KNO}_3$  allein; die Kryst. des Doppelsalzes haben die Form des  $\text{KNO}_3$  (Rose, P. A. 106. 320); beim Eindampfen einer Lsg. gleicher Mol. kryst. zuerst  $\text{KNO}_3$  allein, dann  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ ; auch aus mit  $\text{HNO}_3$  versetzten oder Lsgn. von höherer T. Die Kryst. sind monoklin (Russel und Maskelyne, Proc. R. Soc. 26. 357); kryst., wenn  $3\text{AgNO}_3$  auf  $1\text{KNO}_3$  in Lsg. vorhanden (Ditte, C. r. 101. 878).

$\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ . Bei Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  kryst. zuerst dieses, dann hexagonale Kryst. von  $\text{AgNO}_3 + 2$  bis  $4,2\text{NaNO}_3$  (Rose, P. A. 102. 436); bei Gegenwart von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  werden die Kryst. besonders gross, enthalten jedoch kein Hg (Rose, P. A. 106. 321); ein Salz  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NaNO}_3$  existirt nicht (Russel und Maskelyne l. c.; Ditte l. c.).

$\text{AgNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$  geben kein Doppelsalz (Russel und Maskelyne, Ditte).

$\text{AgNO}_3 \cdot (\text{NH}_4)\text{NO}_3$  entsteht wie das K-Salz (Russel und Maskelyne); beim Eindampfen der gemischten Lsg. kryst. bei Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  zuerst dieses, dann das Doppelsalz in dicken, glänzenden, durchsichtigen Tafeln (Ditte l. c.).

$2\text{AgNO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fällt aus den heiss gemischten Lsgn. im Vakuum; hexagonal (Stürenberg, A. P. [2] 143. 12).

$8\text{AgNO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AgJ}$  entsteht durch unvollständige Sättigung der siedenden Lsg. der beiden Salze mit AgJ; farblose, tetragonale Säulen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von AgJ zersetzt werden (Stürenberg l. c.).

$2\text{AgNO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AgJ}$  entsteht beim anhaltenden Kochen des vorigen mit  $\text{PbJ}_2$ , jedoch nicht rein; auf Zusatz von Alk. zur Lsg. fällt zumeist das vorige als farbloser, krystallin. Niederschlag, die abfiltr. Lsg. gibt hexagonale Prismen dieses Salzes (Stürenberg l. c.).

## Silber und Phosphor.

**Silberphosphid.** Beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. Ag mit 2 Thln.  $\text{HPO}_3$  und 0,5 Thln. Kohle oder durch Zufügen von P zu geschmolzenem Ag entstehen weisse, körnige, krystallin., mit dem Messer schneidbare, unter dem Hammer zerspringende Massen mit 20% P-Gehalt, der beim Erhitzen an der Luft ganz abgegeben wird (Pelletier); durch Erhitzen von Ag und P im geschlossenen Rohre eine schwarze, sehr spröde Masse (Emmerling, B. 1879. 152). P-Dampf wird von schmelzendem Ag aufgenommen, beim Abkühlen unter Spratzen wieder abgegeben (Hautefeuille und Perrey, C. r. 98. 1378); nach Schrötter (A. W. 1849. 2. Abth. 301) soll so schwärzlich-graues, in HCl unlösl., in  $\text{HNO}_3$  lösl.  $\text{Ag}_4\text{P}_6$  vom SG. 4,63 erhalten werden. Der beim Einleiten von mit P-Dampf beladener  $\text{CO}_2$  in  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. sich bildende, schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Ag und Silberphosphid (Fresenius und Neubauer, Fr. 1. 340); der beim Einleiten von  $\text{PH}_3$  in  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. entstehende schwarze Niederschlag ist ein Phosphid (Thomson, Landgrebe, Schw. 55. 96), metallisches Ag (Rose, P. A. 14. 184), ist P-haltig (Fresenius und Neubauer l. c.), ein Gemenge von Ag und Silberphosphid (Kulisch, A. 231. 327); es entsteht  $\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}_3$  (Poleck und Thümmel, B. 1883. 2435). — Durch Reduktion von  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  mit Kohle in mässiger Glühhitze entsteht eine locker zusammengesinterte, spröde, mit dem Messer schneidbare, im Striche silberglänzende Masse mit 33,23% P, die diesen in der Flamme unvollständig, beim Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  völlig abgibt (Landgrebe l. c.).

$\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}_3$  entsteht beim Einleiten von aus  $\text{PH}_3$  und KOH entwickeltem  $\text{PH}_3$  in konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in einer Atm. von  $\text{CO}_2$  unter grüngelber Färbung der Flüss.; beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entwickelt sich  $\text{NO}_2$ , schwarzes  $\text{Ag}_3\text{P}$  scheidet sich ab, das sich sodann in Ag und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  umsetzt; durch Einwirkung der  $\text{HNO}_3$  bildet sich  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , so dass die Produkte der Reaktion wechselnde Mengen von Ag und  $\text{Ag}_3\text{P}$ , ausserdem von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sind (Poleck und Thümmel l. c.).

**Silberhypophosphat**  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$ . Darstellung u. s. w. siehe bei  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ; zersetzt sich ohne Gewichtsänderung nach:  $7\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6 = 6\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{Ag}_2\text{P}$  (Rammelsberg, A. B. 1891. 369).

**Silberorthophosphat**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Beim Schütteln von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird nur ein Theil der Säure an Ag gebunden (Wetzlar, Schw. 53. 100); durch Füllen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  nach:  $3\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$  oder mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; im ersten Falle reagirt die Flüss. sauer, im zweiten neutral (Berzelius, Mitscherlich, Graham, P. A. 32. 45); der Niederschlag reisst etwas



$\text{AgNO}_3$  mit, das durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht zu entfernen ist (Graham).

Gelbes Pulver, amorph (Joly, C. r. 102. 1071), durch Sättigen einer Lsg. von weniger als 38%  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  bei  $80^\circ$  und Abkühlen hellgelbe Kryst. (Joly l. c.); SG. 7,321 bei  $7,5^\circ$  (Stromeyer, Schw. 58. 126); färbt sich beim Erhitzen rothbraun, schmilzt in Glühhitze (Berzelius), schmilzt in starker Glühhitze noch nicht, nur in der Löthrohrflamme zur dunkelbraunen Flüss., die beim Erkalten zur gelben Masse erstarrt, gibt bei längerem Schmelzen etwas  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Stromeyer); schwärzt sich am Lichte. Lösli. in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auch  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; in  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; unlösli. in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und bernsteinsaurem Ammonium, zum Theil lösli. in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; die Lsg. in  $\text{HNO}_3$  gibt Kryst. von  $\text{AgNO}_3$ , die Mutterlauge enthält  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Süersen, Scher. J. 8. 120); aus der Lsg. in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  kryst.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Skey, Ch. N. 22. 61); beim Digeriren mit den Lsgn. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und Eindampfen zur Trockne tritt Zersetzung ein;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  sind ohne Wirkung (Lassaigne, J. Pharm. [3] 16. 289).

$\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  entsteht durch Lösen von  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder beim Eindampfen einer, mit viel  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzten, Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  (Berzelius, A. ch. 2. 163; Hurtzig und Geuther, A. 111. 160) als weisse Krystallblättchen; beim Verdunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein Syrup, der auf Zusatz von Ae. unter Erhitzen ein weisses Krystallpulver abscheidet, bei  $100^\circ$  unverändert ist, bei  $170^\circ$  unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  übergeht (Schwarzenberg, A. 65. 162); beim Lösen von  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  in wässriger Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit mehr als 40%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Erkalten bilden sich farblose, von einem hexagonalen Prisma sich ableitende Kryst. (Joly l. c.), die durch  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zerfallen (Hurtzig und Geuther l. c.); wird durch Alk., auch Ae. nicht zersetzt (Joly); geht zwischen  $110$  und  $150^\circ$  unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust in  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über, das durch  $\text{H}_2\text{O}$  nicht in  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  zurückverwandelt wird (Joly).

$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Aus einer mit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ges. Lsg. von  $\text{NH}_3$  wird keine konstante Verbindung erhalten, beim Ueberleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  über  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz ein schwach gelblicher Körper  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3$  bis  $4\text{NH}_3$  (Reychler, B. 1884. 1840); durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  in  $\text{NH}_3$  in einem Exiccator über einem Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CaO}$  in klaren, prismatischen Nadeln, der analogen As-Verbindung völlig gleich; wird an der Luft bald gelb, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alles  $\text{NH}_3$ , trockenes  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nimmt 3 Mol.  $\text{NH}_3$  auf (Widmann, B. 1884. 2284).

**Silberpyrophosphat**  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; das Filtr. ist neutral (Clarke, Schw. 57. 421); aus einem Gemenge von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wird zuerst  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , dann  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  gefällt (Stromeyer, Schw. 58. 126); aus  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$  ohne Gewichtsänderung nach:  $7\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6 = 6\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{Ag}_2\text{P}$  (Rammelsberg, A. B. 1891. 369). Weisses Pulver; SG. 5,306 bei  $7,5^\circ$ ; schmilzt unter Glühhitze zur dunkelbraunen Flüss., die beim Erkalten zur weissen, strahligen Masse erstarrt; färbt sich am Lichte röthlich, wird beim Kochen

mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zersetzt; lösl. in kalter  $\text{HNO}_3$ , durch  $\text{NH}_3$  unverändert fällbar, geht durch Kochen der Lsg. in Säuren und Fällern mit  $\text{NH}_3$  in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  über; unlösl. in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;  $\text{HCl}$  zersetzt in  $\text{AgCl}$  und  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; lösl. auch in  $\text{NH}_3$ , durch Säuren fällbar (Stromeyer l. c.).

**$\text{Ag}_2\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$**  fällt beim längeren Erhitzen einer ges. Lsg. von  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , zuletzt auf  $180^\circ$ , als grauweisses, krystallin. Pulver, das thunlichst bald von der syrupdicken Mutterlauge zu trennen, mit Ae., dann mit Alk. zu waschen ist. Wird am Lichte schwarz, verliert bei  $225^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ , beginnt zu schmelzen, gibt im Rothglühen den Rest des  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt sodann zum schmutzigrünen Glase;  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt in  $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$  und eine saure, Ag-haltige Lsg.; mässig konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entzieht einen Theil der Säure, ohne selbst beim Kochen  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  zu bilden (Hurtzig und Geuther l. c.).

Aus der Mutterlauge des vorigen fällt Ae. ein weisses, lichtbeständiges Pulver, das, mit Alk. zur Entfernung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gewaschen,  $2(\text{Ag}_2\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7) \cdot \text{HPO}_3$  sein soll (Hurtzig und Geuther).

**$\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$** , Silbertetra- oder Dipyrophosphat entsteht beim Eintragen von feuchtem  $\text{Ag}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , Hexametaphosphat, in kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  oder beim allmählichen Erhitzen des trockenen Salzes mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Sied. und Schmelzen bis zur Bildung einer terpentinartigen, klebrigen Masse, die beim Abkühlen fest wird (Berzelius, P. A. 19. 331); durch Fällung des entsprechenden Na-Salzes mit  $\text{AgNO}_3$  (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 330); schmilzt bei  $100^\circ$  noch nicht, doch wenig höher, wird durch längeres Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

**Silbermetaphosphate.  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_6$** , Dimetaphosphat, fällt aus der Lsg. eines Alkalisalzes mit  $\text{AgNO}_3$  als krystallin. Niederschlag, aus verd. Lsg. nach einiger Zeit krystallisirend; schmilzt bei schwacher Glühhitze zum klaren, in  $\text{H}_2\text{O}$  ganz unlösl. Glase (Fleitmann, P. A. 78. 253).

**$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$** , Trimetaphosphat. Aus den gemischten Lsgn. von  $\text{AgNO}_3$  und Alkalitrimetaphosphat kryst. in 2 bis 3 Tagen durchsichtige, monokline Prismen; kryst. auch aus Lsg. in  $\text{HNO}_3$ . Gibt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein  $\text{H}_2\text{O}$  ab, verliert bei  $100^\circ$  ungefähr die Hälfte, zeigt dann saure Reaktion, beim Schmelzen entweicht alles  $\text{H}_2\text{O}$  unter Aufblähen. Lösl. in 60 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Fleitmann und Henneberg l. c.).

**$\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$** , Hexametaphosphat, entsteht durch Füllen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit der Lsg. von frisch bereiteter  $\text{HPO}_3$  (Berzelius), mit der Lsg. von Natriumhexaphosphat (Graham); durch Zusammenschmelzen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{HPO}_3$  und allmähliche Krystallisation der Masse beim Abkühlen (Fleitmann, P. A. 78. 359). Weisses Pulver, bei  $100^\circ$  weich, halbflüss., schmilzt in höherer T. zur wasserhellen Flüss., nach dem Erkalten eine dem Krystallglase ähnliche, rissige Masse, geht beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  über (Berzelius); nach Graham bereitetes ist ein weisser, dichter, in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ , auch überschüssigem Na-Salz lösl. Niederschlag, der beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  harzig, beim Erkalten spröde wird (Rose); nach Fleitmann kleine, glänzende Krystallschuppen, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , durch  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. leicht zersetzt.

**Silbersulfophosphat** bildet sich beim Erhitzen von  $\text{AgCl}$  mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ , bis kein  $\text{PSCl}_3$  mehr entweicht, als deutlich krystallin., dem Stangen-



schwefel in Farbe zum Verwechseln ähnliche Masse; durch längeres Erhitzen nimmt die leichtschmelzbare Verbindung orangerote bis grauschwarze Farbe an, gibt dann beim Zerreiben ein gelbes Pulver (Glatzel, Z. anorg. Ch. 4. 186).

**Silberoxydsalze substituirter Phosphorsäuren.**  $P_2O_3(NH_2)(OAg)_3$ . Amidopyrophosphorsaures Salz, entsteht aus dem bei der Zersetzung von  $P_5N_3Cl_6$  mit alkoholischem  $NH_3$  erhaltenen  $NH_4$ -Salz der Säure mit überschüssigem  $AgNO_3$  und Erhitzen des dieses Salz und  $AgCl$  enthaltenden Niederschlages zum Kochen, wodurch  $AgCl$  gelöst, das  $Ag$ -Salz der Säure als weisser Körper ungelöst bleibt; aus dem entsprechenden  $Fe_2O_3$ -Salz durch Fällern mit  $KOH$ , Neutralisiren der alkalischen Lsg. und Fällern mit  $AgNO_3$ ; frisch gefällt weiss, nach dem Trocknen graues Pulver (Gladstone, Soc. 3. 135; Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225).

$P_2O_3(NH_2)_2(OAg)_2$ . Diamidopyrophosphorsaures Salz, wird durch Fällern der neutralisirten Lsg. der Säure mit  $AgNO_3$  und Trennung des Salzes von dem gleichzeitig gefällten  $AgCl$  mit heisser  $HNO_3$  erhalten (Gladstone und Holmes l. c.).

$P_2O_3(NH_2)_3(OAg)$ . Triamidopyrophosphorsaures Salz; neutrales entsteht auf Zusatz von  $AgNO_3$  zur freien Säure als weisser, flockiger, bald körnig werdender, amorpher, in  $H_2O$  unlösl. Niederschlag, der durch  $HCl$  leicht und vollständig zersetzt wird (Gladstone, Soc. [2] 4. 1).

$P_2O_3(NH_2)(NHAg)_2(OAg)$ . Basisches Salz, wird durch  $NH_3$ -haltige  $AgNO_3$ -Lsg. als gelber Niederschlag, auch bei der Einwirkung von  $NH_3$ -haltiger  $AgNO_3$ -Lsg. auf das neutrale Salz erhalten. Gelbes, körniges, nach dem Trocknen orangefarbenes Pulver (Gladstone l. c.).

$P_4O_7(NH_2)_4(OAg)_2$ . Tetramidotetraphosphorsaures Salz, neutrales, fällt aus der Lsg. der Säure mit  $AgNO_3$  als weisser oder fast weisser Niederschlag (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

$P_4O_7(NHAg)_4(OAg)_2$ . Basisches Salz, entsteht durch  $NH_3$ -haltige  $AgNO_3$ -Lsg. als schmutziggelber, am Lichte sich schnell verfärbender Niederschlag (Gladstone l. c.).

$P_2O_3N(OAg)$ . Pyrophosphornitrilsaures Salz. Aus dem  $K$ -Salz mit  $AgNO_3$  als schweres, krystallin. Pulver (Holmes, Soc. [2] 7. 15).

$Ag$ -Salze anderer substituirter Phosphorsäuren existiren entweder nicht oder konnten nicht rein erhalten werden (Gladstone, Soc. [2] 6. 621; 7. 15).

## Silber und Arsen.

**Silberarsenid.** Beim Erhitzen von pulverigem  $Ag$  mit  $As$  entsteht ohne Feuererscheinung eine zusammengesinterte, spröde, feinkörnige, stahlgraue Masse (Gehlen); geschmolzenes  $Ag$  nimmt ein Viertel seines Gewichts an  $As$  auf, wird dadurch gelb und spröde (Bergmann). Durch wiederholtes Pressen eines Gemenges von  $Ag$  und  $As$  unter 6500 Atm. bildet sich eine homogene, spröde, metallglänzende, bläulichgraue Masse (Spring, Bl. de l'acad. de Belg. [3] 5. 229). Durch Reduktion von  $Ag_3AsO_4$  mit  $KCN$  in möglichst

niedriger T. als weisse, sehr harte, spröde Masse vom SG. 8,51, Formel  $\text{AgAs}$ ; durch Umschmelzen desselben  $\text{Ag}_3\text{As}$ , SG. 9,01 (Descamps, C. r. 86. 1022, 1063).

**$\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$  (?)**. Aus konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. fällt beim Einleiten von  $\text{AsH}_3$  kein Ag aus, wie aus verd. Lsg.; die Flüss. färbt sich intensiv gelb; nach 1 bis 2 Tagen schwindet die Färbung unter Fällung von Ag; Erwärmen oder Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  veranlasst sofortige Fällung; entsteht auch beim Eintragen von fein gepulvertem As in konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., gleichfalls unter Gelbfärbung und Auftreten saurer Reaktion; bei grösseren Mengen von As kommt es zur heftigen Reaktion, Entwicklung von NO, Abscheidung von Ag und Bildung von  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Die gelbe Verbindung bildet sich auch beim Ueberleiten von  $\text{AsH}_3$  über festes  $\text{AgNO}_3$ ; die Reindarstellung gelingt nicht; Bildung wahrscheinlich nach:  $6\text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 = 3\text{AgNO}_3 \cdot \text{Ag}_3\text{As} + 3\text{HNO}_3$  (Poleck und Thümmel, B. 1883. 2435; vergl. auch oben bei  $\text{AgNO}_3$ , Vitali l. c.).

**Silberarsenit  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$** . Durch Fällung wässriger  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit Kalium- oder Ammoniumarsenit entsteht sowohl dieses Salz wie auch  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ; siedende Lsg. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  gibt in konz.  $\text{AgNO}_3$  nur wenig Niederschlag, auf Zusatz von Alkali fällt  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  (Kühn, A. P. [2] 69. 267; Filhol, J. Pharm. [3] 14. 331); bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  bleibt in dem entstehenden  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ein Theil des  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  gelöst (Kühn l. c.); bei der Fällung einer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden auf 1 As 3 Ag verbraucht; der gelbe, anfangs voluminöse, später krystallinisch werdende Niederschlag ist ein Gemenge von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  und  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; das saure Filtr. gibt, mit mehr  $\text{AgNO}_3$  versetzt und mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , ebenso verhält sich  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$  (Bloxam, Soc. 15. 281; auch Santos, Ch. N. 38. 94).

**Eigenschaften.** Gelbes Pulver, das sich am Lichte braun, grünlich (Filhol), dunkler (Santos l. c.) färbt, auch im Dunkeln nach einiger Zeit grünlichgelb wird (Kühn), beim Trocknen gelb bleibt, bei 140 bis 150° fast ohne Gewichtsverlust schwarz wird, in höherer T. schmilzt und nach:  $4\text{Ag}_3\text{AsO}_3 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_2 + 2\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$  zerfällt, beim heftigen Glühen im Glasrohr unter weiterer Abgabe von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in As-freies Ag und  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  übergeht (Simon, P. A. 40. 419). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{NH}_3$ , besonders bei Gegenwart von Ammoniumarsenit (Marcet), in  $\text{NH}_3$  nur theilweise lösl., bei Gegenwart von Alkalinitraten dagegen völlig lösl.; die Löslichkeit scheint von der Art der Fällung mit weniger oder mehr  $\text{AgNO}_3$ , somit von der Bildung saurer oder des neutralen Salzes abhängig zu sein (Santos l. c.); die Lsg. in  $\text{NH}_3$  scheidet beim Erhitzen metallisches Ag ab (Kühn); lösl. in  $\text{HNO}_3$  und anderen Säuren;  $\text{HNO}_3$  führt in  $\text{AgH}_2\text{AsO}_4$  über (Kühn); in Lsg. von  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zur farblosen Flüss. lösl. (Kühn). KOH löst (Reynoso, C. r. 31. 68); löst nicht, sondern zersetzt in Kaliumarsenit, Arseniat, Ag und Silberarsenid, bei wiederholtem Kochen nach:  $2\text{Ag}_3\text{AsO}_3 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_2 + \text{As}_2\text{O}_3$  (Kühn, Wöhler); die Lsg. in KOH scheidet schwarzes, pulveriges Ag ab, wird durch NaCl nicht gefällt, scheidet auf Zusatz von  $\text{PdCl}_2$  oder  $\text{PtCl}_2$  ein Gemenge dieser Metalle und Ag ab (Reynoso l. c.).



in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  unvollständig lösl., wird durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu  $\text{AgCl}$  zersetzt (Wittstein, Rep. 51. 41), lösl. in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , leichter als  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Rose), in der Kälte nur wlösl. (Santos l. c.).

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ , neutrales Salz der Diarsenigen Säure, fällt aus wässriger Lsg. von  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$  als gelber Niederschlag (Pasteur, J. Ph. [3] 13. 395; Girard, C. r. 34. 918); auch aus  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$  (Pasteur).

$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ , neutrales Salz der Triarsenigen Säure, fällt aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bei Anwesenheit von viel überschüssigem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  durch  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  als weisser Niederschlag; schwärzt sich am Lichte und beim Erwärmen, beim Erhitzen sublimirt  $\text{As}_4\text{O}_6$  unter Hinterlassung eines rothen, schmelzbaren Rückstandes; lösl. in  $\text{NH}_3$  und Lsg. von  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  (Girard l. c.).

**Silberarseniate.**  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , neutrales Salz, entsteht durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$  durch die Lsgn. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , von neutralen und sauren Arseniaten von K, Na,  $\text{NH}_4$ ; aus siedender  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., auch durch syrupdicke  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (Kühn, Z. Pharm. 1857. 24); neutrale und Monohydroarseniate fallen vollständig, Dihydroarseniate nur theilweise (Scheele, Opusc. 2. 52), erstere geben neutrales, die sauren Salze saures Filtr. (Mitscherlich, Graham); bei Abwesenheit von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  enthält der Niederschlag  $\text{AgNO}_3$ , bei Anwesenheit desselben ist er davon frei (Graham); aus einer bei  $80^\circ$  ges. Lsg. des Niederschlages in wässriger  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit weniger als 70%  $\text{As}_2\text{O}_3$  scheiden sich beim Abkühlen schwarze, undurchsichtige, glänzende, reguläre Kryst. ab (Joly, C. r. 103. 1071), sonst dunkelrothbrauner Niederschlag, der in hoher T. ohne Zersetzung zur braunen, an den Kanten durchscheinenden Masse schmilzt, in sehr hoher T. im geschlossenen Tiegel metallisches Ag hinterlässt (Scheele); wird durch Kohle in Glühhitze zu As-haltigem Ag reduziert (Simon, P. A. 40. 419), lösl. in  $\text{NH}_3$  (Scheele), lösl. in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , unlösl. selbst beim Erwärmen in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bernsteinsaurem Ammonium (Wittstein, Rep. 51. 41); H scheidet bei langem Einleiten in die  $\text{NH}_3$ -Lsg. etwas schwarzen Niederschlag ab, angeblich ein  $\text{AgO}_4$ -Salz (Wöhler und Rautenberg, A. 114. 119); das feste Salz wird von  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. sofort zu Ag und  $\text{Ag}_2\text{O}$  reduziert (Wöhler, A. 101. 363).

$\text{Ag}_5\text{HAsO}_4$ , saures Salz, entsteht nach Zusammenschmelzen von 1 Mol.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$  bis zum Vertreiben der  $\text{HNO}_3$  als gelber (?), durch  $\text{H}_2\text{O}$  sofort unter Bildung von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  zersetzlicher Körper (Setterberg, Berz. Jahrb. 26. 208); durch Lösen von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  nicht analysenrein zu erhalten. Aus der Lsg. von  $\text{AgH}_2\text{AsO}_4$  durch Zusatz von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  und Erwärmen auf unter  $100^\circ$  entstehende orangerothe, hexagonale Kryst. sind wahrscheinlich das saure Salz (Joly l. c.).

$\text{AgH}_2\text{AsO}_4$  wird durch Lösen von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und Verdunsten der Lsg. als farbloser Körper erhalten (Setterberg l. c.), messbare klinorhombische, weisse Prismen (Joly l. c.), die durch  $\text{H}_2\text{O}$  (Setterberg), schon durch eine Spur davon (Joly) zersetzt werden, wenig über  $100^\circ$  unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  in weisses, amorphes  $\text{AgAsO}_3$  übergehen, aus demselben durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme nur sehr langsam ent-

stehen (Joly). Das Salz konnte von Hurtzig und Geuther (A. 111. 168) überhaupt nicht erhalten werden.

**$\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$** , Tetraarseniat, entsteht durch Sättigen von wässriger  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , langsames Verdunsten der Lsg. und Waschen des abgeschiedenen Krystallpulvers mit Alk. zur Entfernung der  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Krystallin., über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet blendend weiss, oft auch röthlich, bei  $240^\circ$  noch unverändert, beim Schmelzen entweicht  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  langsam, durch siedendes rasch in  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  zersetzt;  $\text{NaOH}$  zersetzt ebenso. Llösl. in  $\text{NH}_3$ , daraus kryst. hyazinthrothe Krusten sind wahrscheinlich  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ; in  $\text{HNO}_3$  wlösl. (Hurtzig und Geuther l. c.).

**Verbindungen des  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$** .  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht durch Lösen von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  in überschüssigem  $\text{NH}_3$  und Krystallisiren über einem Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CaO}$ , auch bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$ -Gas auf das trockene Salz. Farblose, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl. Nadeln, die an der Luft unter Verlust von  $\text{NH}_3$  bald braunroth werden (Widmann, Bl. [2] 20. 64).

**$\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{AgNO}_3$** . Beim Verdunsten der Lsg. von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  in  $\text{HNO}_3$  scheiden sich zuerst kleine, schwarze Kryst. von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , aus der syrupdicken Mutterlauge farblose, dem  $\text{AgNO}_3$  ähnliche Kryst. aus, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  sofort  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  abscheiden (Setterberg l. c.).

**$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_3$  oder  $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$** , ein Doppelsalz der Pyroarsensäure, bleibt beim Abrauchen von überschüssiger, zu  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  gesetzter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als geschmolzene Masse zurück, die durch  $\text{H}_2\text{O}$ , auch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Abscheidung von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  zersetzt wird (Setterberg).

## Silber und Antimon.

**Silberantimonid  $\text{Ag}_3\text{Sb}$** , natürlich als Dyskrasit, selten rhombische Kryst., gewöhnlich knollige Massen, silberweiss, metallglänzend. Krystallformen bei Sandberger (J. Min. 1869, 305), Analysen bei Klaproth (Beitr. 2. 298; 3. 173), Rammelsberg (Zeitschr. deutsch. geol. Gesellsch. 16. 620), Plattner (Rammelsberg, Handb. 1860. 30).

**$\text{Ag}_3\text{Sb}$** , natürlich als grossblättriger Dyskrasit, kryst. rhombisch, auch derb, körnig. Silberweiss, metallglänzend, SG. 9,44 bis 9,82. Analysen bei Rammelsberg (l. c.), Petersen (P. A. 137. 380). Entsteht durch Glühen von natürlichem  $\text{Ag}_3\text{SbS}_2$ , dunklem Rothgültigerz, im H-Strome neben  $\text{H}_2\text{S}$  (v. Bonsdorff, Schw. 34. 225), durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von Ag und Sb im geschmolzenen Tiegel als weisser, harter Regulus, von blättrigem Bruche, leicht zerreiblich, SG. 8,34. Wird von  $\text{H}_2\text{S}$  leicht geschwärtzt,  $\text{HCl}$  ist ohne Wirkung,  $\text{HNO}_3$  löst Ag, oxydirt das Sb (Christofle, Recherches s. l. combin. de l'antim. Göttingen 1863. 15). Das durch Zusammenschmelzen erhaltene  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  verliert beim Glühen an der Luft bis auf 0,1% alles Sb, das zurückbleibende Ag ist grau, matt, kann nur durch Kupellation mit Pb rein erhalten werden (v. Bonsdorff l. c.). Durch Fällen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. durch Sb bilden sich breite,



spröde, glänzende, auch bei starkem Glühen nicht zusammenschmelzende Blätter (Fischer, P. A. 10. 606).

**Ag<sub>3</sub>Sb.3AgNO<sub>3</sub>.** Beim Einleiten von möglichst reinem, mit CO<sub>2</sub> gemengtem SbH<sub>3</sub> in konz. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> färbt diese sich sofort gelb, sie enthält die nicht isolirbare Verbindung mit AgNO<sub>3</sub> (Poleck und Thümmel, B. 1883. 2435: vergl. auch oben bei AgNO<sub>3</sub> Vitali l. c.).

**Silbermetantimoniat** AgSbO<sub>3</sub> entsteht durch Fällung als weisser, in H<sub>2</sub>O unlösl. Niederschlag (Berzelius), enthält bei 80 bis 86° gefällt 2AgSbO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, bei 100° getrocknet 8AgSbO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, bei 125° 2AgSbO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, bei 150 bis 200° 14AgSbO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O (Ebel, Diss. Berlin 1890; Ch. C. 1891. 2. 414).

## Silber und Wismuth.

**Ag<sub>12</sub>Bi**, natürlich als Chilenit, ist amorph, körnig, silberweiss, wird an der Oberfläche leicht gelblich; Analyse von Domeyko (A. Min. [4] 5. 456).

Die beiden Elemente lassen sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen; die Legirungen sind in der Farbe wie Bi, spröde, blätterig, geben durch Erhitzen an der Luft geschmolzenes Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ag. Das Gemisch von 1 Thl. Ag und 1 Thl. Bi dehnt sich beim Erstarren nicht aus, das von 1 Thl. Ag und 2 Thln. Bi dagegen wohl (Marx, Schw. 58. 471). Das SG., auf H<sub>2</sub>O bei 0° im Vakuum = 1 bezogen, ist für

Ag <sub>1</sub> Bi	10,323	bei 15,1°	AgBi <sub>6</sub>	9,859	bei 21,0°
Ag <sub>2</sub> Bi	10,197	" 13,2	AgBi <sub>12</sub>	9,836	" 21,8
AgBi	10,068	" 15,6	AgBi <sub>24</sub>	9,820	" 23,3
AgBi <sub>2</sub>	9,966	" 14,9	AgBi <sub>50</sub>	9,813	" 23,6
AgBi <sub>4</sub>	9,899	" 15,2	AgBi <sub>200</sub>	9,802	" 23,5

(Matthiessen und Holzmann, P. A. 110. 21).

Alle zeigen beim Abkühlen starke Kontraktion, der noch flüss. innere Theil bricht durch die schon erstarrte Kruste durch (Matthiessen und Holtzmann, auch Kayser, B. 1869. 309).

## Silber und Kohlenstoff.

**Silberkarburete.** **Ag<sub>4</sub>C.** Beim Schmelzen von Ag mit Kienruss im Tiegel werden ca. 3% C aufgenommen (Gay-Lussac, A. ch. 58. 223).

**Ag<sub>2</sub>C** entsteht beim Glühen von cuminsaurem Silber, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.COOAg, im offenen Tiegel als gelber, matter, durch Glühen sich nicht verändernder Rückstand; enthält 5,52% C, der beim Lösen des Karburetes in HNO<sub>3</sub> als solcher ungelöst bleibt (Gerhardt und Cahours).

**Ag<sub>3</sub>C<sub>8</sub>** bildet sich beim längeren Erhitzen von brenztraubensaurem Silber, CH<sub>3</sub>.CO.CO<sub>2</sub>Ag, als graues, durch Poliren metallglänzendes Pulver, das nach dem Auskochen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Waschen mit H<sub>2</sub>O und Trocknen an der Luft durch Glühen 10,51% C abgibt (Berzelius,

P. A. 36. 28); ähnlich ist das aus malleinsäurem Silber,  $C_2H_2(CO_2Ag)_2$ , zurückbleibende Karburet (Regnault, A. 19. 153).

### Silberkarbonat.

#### $Ag_2CO_3$ .

**Bildung.**  $Ag_2O$  zieht beim Auswaschen und Trocknen an der Luft  $CO_2$  an (Fischer, Kastn. 9. 356; Rose, P. A. 85. 314);  $Ag_2CO_3$  entsteht beim längeren Stehen einer mit  $NaOH$  versetzten Lsg. von  $Ag(NH_3)_2NO_3$  an  $CO_2$ -haltiger Luft, nachdem von zuerst niederfallendem  $Ag_2O$  abfiltr. worden ist (Vogel, A. B. 1862. 545); durch Füllen von  $AgNO_3$ -Lsg. mit neutralen oder sauren Alkalikarbonaten (Wetzlar, Schw. 52. 100); wird ganz rein, weiss nur durch die theoretische Menge von  $K_2CO_3$  erhalten, bei Ueberschuss von  $K_2CO_3$  enthält es stets  $Ag_2O$  oder  $3Ag_2O \cdot 2CO_2$  (Bohlig, A. P. [3] 23. 381). Fällung mit  $KHCO_3$  gibt in der Kälte wie in der Wärme stets  $Ag_2CO_3$  (Setterberg, Berz. Jahrb. 26. 208); auch aus  $2AgNO_3$  und  $1Na_2CO_3$  bei jeder T., aus konz. wie verd. Lsgn. (Rose l. c.); der Niederschlag ist je nach Umständen  $Ag_2CO_3$  oder ein Gemenge mit  $Ag_2O$ ; bei Anwendung gleicher Mol. der beiden Salze enthält er bei nicht grösserer Verdünnung als 0,25% nur  $Ag_2CO_3$ , bei grösserer Verdünnung eine mit der Verdünnung wachsende Menge von  $Ag_2O$ , bei 0,03% nur  $Ag_2O$ ; Ueberschuss von  $K_2CO_3$  fällt um so mehr  $Ag_2O$ , je grösser der Ueberschuss; bei Ueberschuss von  $AgNO_3$  bleibt der Niederschlag unter der  $AgNO_3$ -Lsg. weiss, färbt sich nur oberflächlich violett, wird beim Auswaschen gelb. Bei 0° wird durch überschüssiges  $Na_2CO_3$  ein  $Ag_2O$ -freier Niederschlag gefällt, bei 100° gefällt ist der Niederschlag nur bei 5  $AgNO_3$  auf 1  $Na_2CO_3$   $Ag_2O$ -frei (Joulin, A. ch. [4] 30. 260).

**Eigenschaften.** Anfangs weisser, beim Auswaschen gelb werdender Niederschlag, bei Ueberschuss von  $AgNO_3$  sofort gelb (Fischer l. c.). Aus  $Ag(NH_3)_2NO_3$  dargestellt durchsichtige, citronengelbe Nadeln, auch Rhomboëder, die das Licht polarisiren, sich durch theilweise Reduktion grau färben (Vogel l. c.). SG. 6,077 (Karsten), 6,0 (Kremers). Die Bildungswärme für  $(Ag^2, C, O^3) = 122920$  cal., für  $(Ag^2, O^3, CO) = 93920$  cal., für  $(Ag^2, O, CO^2) = 25960$  cal., für  $(Ag^2O, CO^2) = 20060$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382).

$Ag_2CO_3$  schwärzt sich am Lichte, auch bei gelindem Erwärmen (Fischer l. c.), verliert bei 200° die  $CO_2$  ganz (Rose), bei 150° beträgt die Spannung 125 mm, nach dem Erwärmen auf 125, 175, 200 und 225° findet so gut wie keine Wiederaufnahme von  $CO_2$  statt (Joulin). Kaltes  $H_2O$  zersetzt weder frisch gefälltes, feuchtes noch trockenes  $Ag_2CO_3$ , beim Sied. tritt theilweise Bildung von  $Ag_2O$  ein; in sehr grosser Verdünnung (1 g  $Ag_2CO_3$  auf 2 l  $H_2O$ ) tritt portweinrothe Färbung ein (Joulin).

$3Ag_2O \cdot 2CO_2$  entsteht aus  $AgNO_3$ -Lsg. mit einem grossen Ueberschuss von  $Na_2CO_3$  in Siedehitze; schwarzes, bei 100° getrocknet braunes



Pulver, das aus mikroskopischen Nadeln und körnigen Massen besteht, vielleicht ein Gemenge von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $2\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ist (Rose, P. A. 85. 314).

**Verbindungen des  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .**  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  fällt aus einer Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NH}_3$  mit absolutem Alk. als graues, nach dem Trocknen dunkles Pulver; beginnt bei  $80^\circ$   $\text{NH}_3$  zu entwickeln, bei  $100^\circ$  hört die Entwicklung wieder auf. Lösl. in  $\text{NH}_3$ , kryst. daraus in unregelmässigen, nadelförmigen Kryst., färbt sich mit  $\text{NH}_3$ , bevor Lsg. erfolgt, tief schwarz (Kern, Ch. N. 31. 231).

$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  ist in Lsg. durch Eintragen von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , auch  $\text{AgCl}$  in kalte  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. zu erhalten; beim Erwärmen der Lsg. fällt ein durch die organische Substanz des Filters sich schwärzender Niederschlag (Wittstein, Rep. 81. 145); beim Eingiessen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KHCO}_3$  entsteht es als amorpher, gelblichweisser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in mikroskopische Kryst. verwandelt, durch Erwärmen mit der Flüss. gelöst wird; die Lsg. scheidet beim Abkühlen schöne, bis 2 cm grosse, vollkommen durchsichtige, silberglänzende Kryst. ab. SG. 3,769; schwärzt sich am Lichte, wenn vor Staub geschützt, nicht;  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter Entziehung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Hinterlassung von gelbem  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in der ursprünglichen Krystallform, beim Erhitzen zerfällt es in  $\text{Ag}_2\text{O}$  resp. in höherer T. in  $\text{Ag}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (de Schulten, C. r. 105. 811).

Das entsprechende Na-Doppelsalz ist nicht analysenrein zu erhalten (de Schulten l. c.)

### Silbercyanid.

#### $\text{AgCN}$ .

**Bildung.** Durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$ - oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit  $\text{HCN}$ , auch Alkalicyaniden, wenn dieselben nicht im Ueberschuss sind (Scheele, Opusc. 2. 165); am reinsten durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$  (Glassford und Napier, Phil. Mag. 25. 66); geht durch Kochen mit konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , besser  $\text{K}_2\text{CO}_3$  theilweise in Lsg., scheidet sich beim Abkühlen in feinen Nadeln wieder aus (Bloxam, Ch. N. 50. 155).

**Eigenschaften.** Nach dem Trocknen weisses Pulver, feine Krystallnadeln (Bloxam), am Lichte unverändert, SG. 3,943 (Giesecke, J. 1860. 17), 3,988 (Schröder, B. 13. 1074), gibt beim Erhitzen die Hälfte des  $(\text{CN})_2$  als Gas ab, die andere Hälfte bleibt als Paracyansilber zurück (Rammelsberg, P. A. 73. 80). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verd. Säuren, lösl. in  $\text{NH}_3$ , daraus durch Säuren fällbar, lösl. auch in  $\text{NH}_4$ -Salzen (Wittstein) und Alkalicyaniden. Die Bildungswärme für  $(\text{Ag} + \text{CN}) = 3600$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 241), für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCN}$  flüss.  $= 2\text{AgCN} + \text{H}_2\text{O}$  flüss.  $= 42600$  cal., für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCN}$  Gas  $= 2\text{AgCN} + \text{H}_2\text{O}$  Gas  $= 44400$  cal., für  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{CNH}$  Gas  $= 2\text{AgCN} + \text{H}_2\text{O}$  flüss.  $= 54000$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 388), für  $(\text{Ag}, \text{C}, \text{N}) = -31455$  cal., für  $(\text{Ag}, \text{CN}) = 1395$  cal.,

für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HCN Ag}) = 42310 \text{ cal.}$ , für  $(\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{HCN}) = 54510 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382).

Cl gibt bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  AgCl und freies CN (Liebig, P. A. 15. 571), HCl gibt sofort AgCl und HCN, KCl beim Kochen AgCl und KCN (Liebig, Schw. 49. 253),  $\text{HgCl}_2$  gibt AgCl und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Henry und Boutron-Charland, J. Ph. 22. 112), KJ verhält sich wie KCl, S gibt beim Erhitzen AgSCN (Henry, J. Ph. 23. 23),  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt in  $\text{Ag}_2\text{S}$  und HCN, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerstört das CN beim Kochen, ebenso  $\text{HNO}_3$  (Ittner).

Gelatinöses AgCN wurde einmal, nicht wieder, erhalten durch Schmelzen von AgCl mit KCN, Kochen der erkalteten Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Stehenlassen der Flüss.; das Glasgefäss war mit einer gelatinösen durchsichtigen Masse erfüllt, die ähnlich aber dicker als  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  war, durch Austrocknen stark schrumpfte, lösl. in  $\text{NH}_3$ , daraus durch  $\text{HNO}_3$  fällbar war, beim Erhitzen nicht schmolz, unter Hinterlassung von metallischem Ag zersetzt wurde; die Masse gab die CN-Reaktionen, enthielt aber 5% Ag weniger, als die Formel verlangt (Frankel, Ch. C. 1893. [2] 965).

**Verbindungen des AgCN.** AgCN.HCN entsteht aus  $2\text{AgCN} \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbliche, schwach saure Flüss., die nach HCN riecht, ziemlich haltbar ist, sich mit ätzenden Alkalien sehr leicht, mit Karbonaten schwieriger vereinigt (Meillet, N. J. Pharm. 3. 443).

AgCN +  $\text{NH}_3$  fällt aus einer heissen Lsg. von HCN und  $\text{NH}_3$  mit verd.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. beim Abkühlen in grossen, glänzenden Tafeln, die schon bei mässiger Wärme alles  $\text{NH}_3$  verlieren, milchweiss werden (Liebig und Redtenbacher, A. 38. 129). Monokline Tafeln (Weith, Z. 1869. 380).

AgCN.KCN wird durch Lösen von AgCN in KCN (Ittner), auch von AgCl erhalten (Liebig, Schw. 49. 253); durch Lösen von metallischem Ag in KCN oder  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Bagration), von AgCl oder AgCN in  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  (Bouilhet, A. ch. [2] 34. 153). Regelmässige Octaëder, auch federförmig gestreifte Blättchen (Rammelsberg, P. A. 38. 376), farblose, sechseckige Blättchen (Ittner), kleine rhombische Säulen (Glassford und Napier l. c.), federförmige Lamellen, bei langsamem Verdunsten sechseckige Tafeln (Baup, A. ch. [2] 53. 462). Luftbeständig, schwärzt sich am Lichte in fester Form, nicht in Lsg. (Glassford und Napier).  $\text{H}_2\text{S}$  fällt daraus  $\text{Ag}_2\text{S}$ , alle stärkeren Säuren in Verdünnung, auch  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , fällen AgCN, Alkalien und Chloride fällen nicht. Lösl. in 8 Thln. kaltem, 1 Thl. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  (Glassford und Napier), in 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$  (Baup l. c.), auch in siedendem Alk., in 15 Thln. 85%igem Alk. von  $20^\circ$  (Baup). Die Bildungswärme für  $\text{AgCN} + \text{KCN} = 5600 \text{ cal.}$  (Berthelot, C. r. 77. 388).

AgCN.NaCN, wasserfreie Blättchen, lösl. in 5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$ , in 24 Thln. 85%igem Alk. von  $20^\circ$  (Baup, A. ch. [2] 53. 462).

2(AgCN.KCN).AgCN.NaCN, kurze, rhomboidale Prismen, lösl. in 4,4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , in 22 Thln. 85%igem Alk. von  $17^\circ$  (Baup l. c.).

AgCN +  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ . Der aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. durch  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschusse, HCl fällt die Lsg. nicht (Scheele).



$\text{AgCN} + \text{Zn}(\text{CN})_2$ , weisser Niederschlag (Ittner, Glassford und Napier).

$\text{AgCN} + \text{Cd}(\text{CN})_2$  wird aus  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$  als weisser Niederschlag erhalten, im Ueberschusse lösl.;  $\text{HNO}_3$  fällt daraus  $\text{AgCN}$  (Rammelsberg).

$\text{AgCN} + \text{Pb}(\text{CN})_2$ , weisser Niederschlag (Ittner).

$2\text{AgCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , weisser Niederschlag, wird durch mehr  $\text{AgNO}_3$  blaugrau, durch  $\text{HNO}_3$  unter Entwicklung von wenig  $(\text{CN})_2$  gelbweiss (Rammelsberg).

$6\text{AgCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , weisse, käsige Flocken, die bald violett, dann schwarz werden (Gmelin), im Ueberschusse von  $6\text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$  lösl. (Rammelsberg).

$2\text{AgCN} \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2$ , blauweisser (Ittner), hellgrüner Niederschlag (Glassford und Napier); Säuren lösen das Cu unter Zurücklassung von  $\text{AgCN}$  (Ittner).

$\text{AgCN} \cdot 2\text{AgNO}_3$  fällt aus einer heissen Lsg. von  $\text{AgCN}$  in  $\text{AgNO}_3$  als lange, weisse, glänzende Nadeln (Bloxam, Ch. N. 48. 154), bildet sich auch aus  $\text{AgCN}$  durch konz.  $\text{HNO}_3$  (Bloxam, Ch. N. 50. 155).

Die von Wöhler (P. A. 1. 234) gegebene Formel  $2\text{AgCN} \cdot \text{AgNO}_3$  ist unrichtig (Bloxam).

**Silbercyanat**  $\text{AgCNO}$  entsteht durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{KCNO}$  oder  $\text{Ba}(\text{CNO})_2$ , trocken ein wasserfreies, weisses Pulver (Wöhler, Gilb. 73. 166; P. A. 1. 120; 5. 385; 45. 359); aus Harnstoff beim Abdampfen mit  $\text{AgNO}_3$  (Liebig und Wöhler, A. 26. 301; Werther, J. pr. 35. 51); SG. 4,004 (Mendius, J. 1860. 17); schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt und entzündet sich mit Geräusch (Wöhler); gibt bei sehr schwachem Erhitzen  $\text{CN}$  (Liebig, Kastn. 6. 149); durch  $\text{Cl}$  in der Wärme wird das feste Salz völlig zersetzt, das in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirte gibt  $\text{AgCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Liebig, P. A. 15. 561),  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  werden unter Bildung von  $\text{AgCl}$  resp.  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{HCNO}$ , bei ungenügender Kühlung unter Bildung von Cyamelid absorbirt (Wöhler),  $\text{HNO}_3$  löst es unter Zersetzung,  $\text{KOH}$  entzieht  $\text{HCNO}$  (Wöhler),  $\text{KCN}$  gibt  $\text{AgCN}$  und  $\text{KCNO}$  (Glassford und Napier). Unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in heissem, daraus als Pulver fallend, lösl. in  $\text{NH}_3$ , gibt mit diesem eine in grossen, durchscheinenden Blättern kryst. unbeständige Verbindung (Wöhler, Gilb. 73. 166; P. A. 1. 120).

**Silbercyanurat**  $\text{Ag}_3\text{H}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  entsteht durch Fälln heisser Lsg. von  $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$  mit  $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$ -Lsg. als farbloses Pulver, das aus mikroskopischen, durchsichtigen Rhomboëdern besteht. Am Lichte unveränderlich; verliert bei  $200^\circ$  kaum an Gewicht unter zimtbrauner Färbung, verglimmt bei starkem Erhitzen, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Essigsäure, lösl. in  $\text{HNO}_3$  unter Freiwerden von  $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$  (Wöhler, A. 62. 241).

$\text{Ag}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  wird durch Fälln von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$  und übersättigtem  $\text{NH}_3$  und Aufkochen der Flüss. als schneeweisser Niederschlag erhalten, der am Lichte, auch bei  $300^\circ$  unverändert bleibt, bei stärkerem Erhitzen unter Zurücklassung von Ag verzischt (Liebig, A. 26. 123; Debus, A. 72. 21).

$\text{Ag}_3\text{H}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3) \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht durch Digestion des entsprechenden Salzes mit  $\text{NH}_3$ , ohne dass es sich dabei löst; entwickelt bei  $60^\circ$  einen Theil, zwischen  $200$  und  $300^\circ$  alles  $\text{NH}_3$  (Wöhler).

$\text{Ag}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  (?) entsteht aus  $\text{AgNO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  als weisses Pulver, mikroskopische, lange, feine Nadeln, die mit  $\text{KOH}$ , auch für sich noch unter  $100^\circ$   $\text{NH}_3$  entwickeln (Wöhler, vergl. auch Laurent, A. ch. [2] 23. 114).

$\text{Ag}_4\text{Pb}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird aus dem  $\text{Pb}$ -Salz durch Kochen mit einem grossen Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  erhalten (Wöhler).

**Silberrhodanid**, Schwefelcyansilber  $\text{AgSCN}$ . Die freie Säure und die lösl. Salze derselben fallen aus  $\text{Ag}$ -Salzen einen weissen, käsigen Niederschlag (Porret, Phil. Trans. 1814. 527); schwärzt sich am Lichte weniger als  $\text{AgCl}$  (Grotthus, Schw. 20. 225; 32. 272); durch  $\text{Cl}$  wird das trockene Salz schon bei mässiger Wärme zersetzt (Liebig, P. A. 15. 546), nach:  $3\text{AgSCN} + 12\text{Cl} = 3\text{AgCl} + 3\text{SCl}_2 + 3\text{CNCl}$  (Völkel, A. 43. 99); unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  (Aschoff, N. Br. Arch. 3. 18).

$\text{AgSCN} \cdot \text{NH}_3$  entsteht durch Lösen von  $\text{AgSCN}$  in  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  und Zusatz von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$  als perglänzende, farblose Blättchen (Gintl, J. 1869. 316; Gössmann, A. 100. 76).

$\text{AgSCN} \cdot \text{KSCN}$ , farblose, glänzende, monokline Kryst. S.  $140^\circ$ , in höherer T. zersetzlich, durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{AgSCN}$  gefällt (Hull, A. 76. 93).

$\text{AgSCN} \cdot (\text{NH}_4)\text{SCN}$ , weisse, glänzende Blättchen (Fleischer, A. 179. 225).

## Silber und Silicium.

**Siliciumsilber**.  $\text{Ag}$  gibt mit  $\text{Si}$  in der Löthrohrflamme ein geschmeidiges Gemisch (Berzelius, P. A. 1. 220), mit 3%  $\text{Si}$  unter einer Kryolithdecke einen fast silberweissen Regulus, mit 10%  $\text{Si}$  eine spröde, krystallin., schmutzigfarbene, mit 20%  $\text{Si}$  eine graue, spröde, blätterige Legirung; bei Cupelliren geben alle reines  $\text{Ag}$  (Winkler, J. pr. 91. 193). Nach Warren (Ch. N. 60. 5) verbindet sich  $\text{Ag}$  mit  $\text{Si}$  nicht direkt, wohl aber mit nascirendem  $\text{Si}$  beim Erhitzen von  $\text{Ag}$  und  $\text{Na}$  unter einer Schicht von  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; ein kleines Stück dieser Legirung veranlasst die Vereinigung von  $\text{Ag}$  mit 10%  $\text{Si}$ . Silbersilicid mit 5%  $\text{Si}$  ist fast so spröde wie  $\text{Sb}$ , seine Farbe ähnlich der einer  $\text{Ag}$ -reichen  $\text{Au}$ -Legirung; mit reinem  $\text{Ag}$  leicht vermischbar, die so erhältliche  $\text{Si}$ -arme Legirung nimmt fertiges wie nascirendes  $\text{Si}$  gleichmässig leicht auf; das Silicid mit 10%  $\text{Si}$  ist röthlich, dem  $\text{Mn}$  ähnlich, in Pulverform durch konz.  $\text{KJ}$  zersetzlich (Warren, Ch. N. 67. 303).  $\text{Ag}$  nimmt beim starken Erhitzen mit  $\text{SiO}_2$  und Kienruss etwas von beiden Elementen auf (Stromeyer).

**Silbersilikat**.  $\text{Ag}_2\text{O}$  ertheilt Glasflüssen eine gelbe Farbe; in geschmolzenem Glase gelöstes  $\text{Ag}$  ertheilt bei raschem Abkühlen keine Farbe, durch Erwärmen bis zum ganz geringen Erweichen erscheint die gelbe Färbung, ohne dass sich mikroskopisch Ausscheidungen erkennen lassen (Ebell, B. 1883. 2429).

$3\text{Ag}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$  wurde zufällig beim Erhitzen einer konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit Marmor im geschlossenen Rohre auf  $180$  bis  $300^\circ$  erhalten; auch beim Zusammenschmelzen von bei  $100^\circ$  getrockneter  $\text{SiO}_2$  mit



$\text{AgNO}_3$  bei 350 bis 440°. Kurze, rubinrothe Prismen, die bei Dunkelrothglut schmelzen, dabei  $\text{N}_2\text{O}_3$  entwickeln und ein weisses Gemenge von Ag und  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$  hinterlassen; lösl. in verd.  $\text{HNO}_3$ , die Lsg. trübt sich beim Abdampfen unter Abscheidung von  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ; HCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fallen sofort AgCl, KCl ohne Wirkung, KJ fällt AgJ (Roussseau und Tite, C. r. 114. 294).

**Fluorsiliciumsilber**  $\text{Ag}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Eindampfen der Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  als körnige, an der Luft zerfliessliche Kryst. (Berzelius), anscheinend quadratische oder reguläre Octaëder; S. unter 100°, gibt das  $\text{H}_2\text{O}$  nur unter Zersetzung ab (Marignac, A. Min. [5] 15. 221); aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  als gräulichweisser, durch verd.  $\text{NH}_3$  zersetzlicher Niederschlag (Kern, Ch. N. 33. 35).

## Silber und Zinn.

Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt leicht, ohne Feuererscheinung (Gehlen); die Legirung von 1 Thl. Ag und 0,25 Thln. Sn ist hart, die mit 2 Thln. Sn duktil, leicht oxydirbar; das SG. ist höher als das theoretische (Berzelius, Lehrb.).

Das SG. der Legirungen ist, wenn  $\text{Ag} = 108$ ,  $\text{Sn} = 116$ , das SG. des  $\text{H}_2\text{O}$  bei 0° im Vakuum = 1 ist, nach Matthiessen und Holzmann (P. A. 110. 21):

$\text{Ag}_1\text{Sn}$	9,953	bei 14,8°	$\text{AgSn}_3$	7,963	„ 19,3°
$\text{Ag}_2\text{Sn}$	9,507	„ 12,9	$\text{AgSn}_6$	7,666	„ 18,4
$\text{Ag}_3\text{Sn}$	8,828	„ 13,9	$\text{AgSn}_9$	7,551	„ 18,8
$\text{AgSn}_2$	8,223	„ 16,3	$\text{AgSn}_{18}$	7,421	„ 18,6

Eine Legirung von 38,8 Ag, 61,1 Sn und 0,1 Cu dient zum Plombiren der Zähne (Ch. N. 21. 105).

**Silberpurpur**  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot \text{SnO} \cdot 3\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht durch Vermischen einer verd. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  mit verd. Lsg. von  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  und Zusatz verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als dunkelpurpurbrauner Niederschlag, der mit  $\text{H}_2\text{O}$  auszuwaschen und zu trocknen ist (Fricke, P. A. 12. 285); statt durch Lösen von Sn in kalter  $\text{HNO}_3$  kann  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  durch Füllen von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bereitet werden (Fischer, Schw. 56. 368); durch Füllen von mit  $\text{NH}_3$  versetzter  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit  $\text{SnCl}_2$  als braunschwarzer Niederschlag (Fischer l. c.);  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zur dünnen, milchigen Flüss. angerührt scheidet aus neutraler, wässriger  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bei 20° einen bei Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  Sn-freien, dunkelbraunen Körper ab, der getrocknet auf der Oberfläche und dem Bruche bronzeförmlich, metallglänzend, hart, spröde, gepulvert fast schwarz ist, bei 100° getrocknet durch Glühen unter theilweiser Abscheidung von Ag  $\text{H}_2\text{O}$  verliert. HCl zersetzt unter Bildung von AgCl,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt ebenso, nebenher entsteht auch metallisches Ag, kochende konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst vollständig unter Bildung von  $\text{SO}_2$ ;  $\text{NH}_3$  entzieht bei 60 bis 70°  $\text{Ag}_2\text{O}$ , der Rückstand von SnO und  $\text{SnO}_2$  enthält Ag;  $\text{HNO}_3$  entzieht alles Ag, hinterlässt  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , konz.

warme  $\text{HNO}_3$  wirkt schneller als verd., kalte;  $\text{KOH}$  löst nur  $\text{SnO}_2$  (Schulz, Ueber eine dem Goldpurpur analoge Ag-Verbindung. Göttingen 1857).

**Fluorzinnsilber**  $\text{Ag}_3\text{SnFl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie bei der Si-Verbindung; kryst. in nicht messbaren, weil etwas zerfliesslichen, wahrscheinlich quadratischen Prismen, S. unter  $100^\circ$ , verliert beim Schmelzen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HFl}$  (Marignac, A. Min. [5] 15. 270).

## Silberlegirungen.

**Mit K** ist keine Legirung mit Sicherheit bekannt; durch Glühen von Ag mit  $\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_6$  entsteht keine (Serullas); K schmilzt mit Ag zusammen,  $\text{H}_2\text{O}$  zieht daraus  $\text{KOH}$  aus, Ag bleibt zurück (Davy).

**Mit Ba.** Aus Ag und BaO entsteht im Knallgasgebläse eine grauweisse, glänzende, harte, sehr dehnbare, an der Luft zu Pulver zerfallende Masse (Clark, Gilb. 62. 373); beim Weissglühen von 4 Thln. Ag mit 4 Thln. BaO und 1 Thl. Kohlenpulver bildet sich eine metallische Masse, die an der Luft zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  und BaO zerfällt (Lampadius, Schw. 15. 146).

**Mit Zn.** Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuererscheinung; die Legirung von 1 Thl. Ag mit 2 Thln. Zn ist dehnbar, von feinkörnigem Bruch, weniger bläulich als Zn (Gehlen); durch Fällung von  $\text{AgNO}_3$  mit Zn erhaltenes Zinksilber (Formel?) ist schwer schmelzbar wegen des vom Ag eingeschlossenen ZnO (Fischer, Kastn. 13. 224). Nach Péligot (C. r. 58. 645) sind die Legirungen mit 5, 10 und 20% Zn homogen, duktil, sehr elastisch, werden durch öfteres Auswalzen spröde, durch Ausglühen wieder duktil; fast silberweiss, in  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiger Luft um so weniger veränderlich, je reicher sie an Zn sind; die Legirung mit 20% Zn ist auch in Alkalisulfidlsn. unverändert;  $\text{Ag}_4\text{Zn}$  und  $\text{Ag}_5\text{Zn}$  sind dehnbar,  $\text{Ag}_4\text{Zn}_3$  und  $\text{AgZn}$  spröde, nicht walzbar.

**Mit Cd.** Die Legirung von 2 Thln. Ag und 1 Thl. Cd ist hämmerbar, sehr hart und zähe, die von gleichen Theilen der beiden Metalle hämmerbar, weniger zähe, die von 1 Thl. Ag und 2 Thln. Cd spröde (Wood, Ch. N. 6. 135).

**Mit Pb.** Ag ist mit Pb in allen Verhältnissen zusammenschmelzbar; die Legirungen trennen sich beim Abkühlen in verschiedene Verbindungen;  $\text{Ag}_{20}\text{Pb}$  ist ziemlich weiss, im Bruche grau, wenig hämmerbar;  $\text{Ag}_{13}\text{Pb}$  in der Farbe wie Pt, von feinkörnigem Bruche, an feuchter Luft oxydabel;  $\text{Ag}_{10}\text{Pb}$  grauweiss, im Bruche grau, zieht sich beim Erstarren, wie die vorige, stark zusammen; wird beim Erhitzen an der Luft violett, oxydirt sich zu einer blumenkohlähnlichen Masse von Ag, Pb und  $\text{PbO}$ ;  $\text{Ag}_4\text{Pb}$  ist bläulichgrau, ziemlich duktil, feuchte Luft,  $\text{H}_2\text{S}$  wirken auf dieselbe stark ein, S. nahe der Kirschrothglut;  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{13}$  erstarrt nicht homogen (Levol, A. ch. [3] 39. 163). Das SG. der Legirungen ist, wenn  $\text{Ag} = 108$ ,  $\text{Pb} = 287$  A,



SG. des  $H_2O$  bei  $0^\circ$  im Vakuum = 1 ist, nach Matthiessen (P. A. 110. 21) für

$Ag_4Pb$	10,800 bei $13,5^\circ$	$AgPb_4$	11,196 bei $21,0^\circ$
$Ag_3Pb$	10,925 „ $13,8$	$AgPb_{10}$	11,285 „ $22,2$
$AgPb$	11,054 „ $12,5$	$AgPb_{15}$	11,334 „ $20,6$
$AgPb_2$	11,144 „ $18,2$		

Ueber Verhalten der Legirungen vergl. auch bei Darstellung von Pb und Ag; dünn ausgewalzte Bleche werden durch Dämpfe von Essigsäure und  $CO_2$  in Bleiweiss und Ag zersetzt (Bauer, B. 4. 453).

Mit Cu. Ag wird durch Zusatz von Cu härter, zäher, klingender, ist der Abnutzung weniger unterworfen; silberne Gebrauchsgegenstände, vor allem Münzen, bestehen desshalb stets aus mit Cu legirtem Ag, dessen Feingehalt in Tausendsteln ausgedrückt wird; die Farbe ist um so röther, je höher der Cu-Gehalt; 1 Thl. Ag mit 4 Thln. Cu ist noch nicht so roth wie reines Cu; mit wachsendem Cu-Gehalt steigt die Schmelzbarkeit, die Dehnbarkeit nimmt ab. Cu-haltiges Ag gibt dichtere, mehr von Blasen freie Güsse als Ag, die Härte ist grösser, die absolute Festigkeit ausserordentlich vermehrt (Karmarsch). Die S., durch Eintauchen eines gusseisernen Cylinders in die eben erstarrende Legirung und Einbringen desselben in ein Calorimeter bestimmt, lassen sich durch eine Kurve darstellen, die vom S. des Ag  $1040^\circ$  an absteigt bis zu einem Gehalte von 70 bis 60% Ag, dann mit zunehmendem Cu-Gehalte gegen den S. des Cu wieder ansteigt (Roberts, Proc. R. Soc. 23. 349, 481); die Kurve der elektrischen Leitungsfähigkeit hat bei demselben Procentgehalte gleichfalls die tiefste Stelle (Matthiessen).

#### SG. von Ag von verschiedenem Feingehalt.

(Karmarsch, Handb. der mechan. Technologie 1866. [1] 67).

	Feingehalt	SG.	Feingehalt	Geldstücke
Blech	0,993	10,523—10,534	0,993	10,458—10,539
Draht	0,993	10,422	0,923	10,345—10,374
Blech	0,875	10,215—10,262	0,900	10,271—10,317
Draht	0,875	10,228	0,868	10,250—10,265
gegossen	0,812	9,931	0,833	10,189—10,237
gehämmert	0,812	10,146	0,812	10,172—10,178
Blech	0,812	10,160—10,170	0,750	10,050—10,100
gegossen	0,750	9,861	0,687	9,974—9,976
gehämmert	0,750	10,024—10,055	0,583	9,744—9,810
Blech	0,750	10,000—10,073	0,562	9,746—9,761
Draht	0,750	10,003	0,520	9,640—9,685
gegossen	0,687	9,858	0,500	9,630—9,650
Blech	0,687	9,941—9,971	0,437	9,532
Blech	0,625	9,802—9,824	0,375	9,439
Draht	0,625	9,858	0,333	9,383—9,385
gegossen	0,562	9,422—9,440	0,312	9,306—9,333
Blech	0,562	9,523—9,670	0,218	9,153—9,237

## Se. der Ag-Cu-Legirungen:

Ag %	Formel	S.	Ag %	Formel	S.
1000	Ag	1040°	569,6	Ag <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub>	899,9°
925	Ag <sub>7</sub> Cu	931,1	561,1	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	917,6
820,7	Ag <sub>3</sub> Cu	886,2	540,8	Ag <sub>20</sub> Cu <sub>29</sub>	919,8
798	Ag <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub>	887	500	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>5</sub>	940,8
773,6	Ag <sub>2</sub> Cu	858,3	497	Ag <sub>13</sub> Cu <sub>26</sub>	962,6
750,3	Ag <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub>	850,4	459,4	AgCu <sub>2</sub>	960,8
718,9	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	870,5	250,5	AgCu <sub>5</sub>	1114,1
630,3	AgCu	846,8	0	Cu	1330
600	Ag <sub>7</sub> Cu <sub>8</sub>	857			

Die Ag-Legirungen zeigen beim Erstarren die Erscheinung des Saigerns; die Differenzen im Feingehalt schwanken von 0,002 bis 0,015; nur AgCu<sub>4</sub> von 0,718 Feingehalt, SG. 9,9045, ist homogen, bei geringerem Ag-Gehalte ist die Oberfläche Ag-reicher, bei grösserem Ag-ärmer als der Kern (Levol, A. ch. [3] 36. 193); die Erscheinung des Saigerns wird durch ungleiche Abkühlung veranlasst; bei schneller Abkühlung betragen die Differenzen 0,0128 = 1,28%, bei langsamer nur 0,0014 = 0,14% (Roberts l. c.); bei Münzen ist die äussere Schichte ärmer an Ag als der Kern (Riemsdyk, J. 1868. 916). Beim Erhitzen der Legirungen an der Luft wird nur ein Theil des Cu oxydirt; beim Einschmelzen mit Pb und Abtreiben wird alles Cu mit dem Pb zusammen oxydirt, durch Schmelzen mit NaCl entsteht Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, kein AgCl (Rose, P. A. 68. 290); HNO<sub>3</sub> löst vollständig, ein Gemisch von HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt nur schwach auf das Cu (Grove, Phil. Mag. 15. 292); bei 78% und mehr Ag-Gehalt ist AgNO<sub>3</sub>-Lsg. ohne Wirkung, bei kleinerem Ag-Gehalte wird Ag reduziert, um so rascher, je Cu-reicher die Legirung (Karsten, J. pr. 16. 379). Analysen alter Münzen siehe bei Walchner (Schw. 50. 204), Göbel (l. c. 60. 411), Sarzeau (J. Ph. 25. 501), Feneulle (A. ch. 32. 320), Philipps (Soc. 4. 252), Girardin (J. Ph. [3] 23. 324), Commaille (l. c. [3] 44. 5).

**Mit Cu und As.** Eine Legirung von 49 Ag, 49 Cu und 2 As, ist sehr weiss und geschmeidig, zu Ag-Waaren mit Ausnahme von Tischgeräthen in England gebräuchlich (Bischoff, Das Kupfer S. 292).

**Mit Cu und Zn.** Legirungen von 90 Ag, 5 Cu und 5 Zn, 80 Ag, 10 Cu und 10 Zn verhalten sich wie die Ag-Zn-Legirung (Péligot).

Hartes Silberschlagloth besteht aus 4 bis 5 Thln. Ag und 3 Thln. Messing; aus 19 Ag, 10 Messing und 1 Cu; weiches aus 2 Ag und 1 Messing, auch aus 1 Ag und 1 Messing, aus 3 Ag, 2 Cu und 1 Zn, oder aus 7 Ag, 3 Cu und 2 Zn; sehr leicht flüss. aus 5 Ag, 6 Messing und 2 Zn; hellgelbes Loth für messingene Musikinstrumente besteht aus 2 Ag, 3 Cu und 1 Zn (Karmarsch, Handb. 1865. 1. 403; Precht, Technol. Encyklop. 9. 448).

**Mit Cu und Cd.** Dieselben sind vorzüglich dehnbar und geschmeidig, zu Draht- und Plagirarbeiten geeignet (Abel, Lond. J. of art. 1863; Bischoff, Das Kupfer S. 293).



## Quecksilber.

Hg; AG. 199,80; MG. = AG; W. des einfachen und des Doppelatoms = 2.

Geschichtliches. Scheint später als Au, Ag, Cu, Sn, Pb und Fe bekannt geworden zu sein, wird bei Moses noch nicht erwähnt; dagegen bei Theophrast (300 v. Chr.), der auch die Darstellung aus Zinnober kannte; bezüglich der Vorstellungen über seine Natur, namentlich über die Ansicht, dass es als elementarer Körper mindestens in allen Metallen enthalten sei, vergl. Kopp (Gesch. 4. 172 ff.), über Geschichtliches, die einzelnen Verbindungen betreffend, bei diesen. Die medizinische Verwendung von Hg scheint schon zu Plinius' Zeiten versucht worden zu sein, seine allgemeinere Anwendung datirt erst aus dem 16. Jahrh., die von Hg-Präparaten seit Paracelsus (Kopp l. c.).

Vorkommen. Als gediegenes Hg in Tröpfchen und eingesprengt in Thonschiefer, Kohlensandstein; die wichtigsten Fundorte für Hg und seine Verbindungen sind: Rheinbayern, Horzowitz in Böhmen, Idria in Krain, Almaden, S. Phillippo und Albaracia in Spanien, Chili, Peru, Kalifornien, Mexiko, China und Japan; als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  Quecksilberhorn-  
erz,  $\text{HgJ}_2$  Coccinit,  $\text{HgS}$  Zinnober, gemengt mit Kohle und erdigen Substanzen als Leber- oder Korallenerz, neben anderen Sulfiden in manchen Fahlerzen, im Silberkupferglanz von Chili, als  $\text{HgSe}$  oder  $\text{Hg}_2\text{Se}$ , Tiemannit,  $(\text{Hg}, \text{Pb})\text{Se}$  Lerbachit,  $\text{Hg}(\text{S}, \text{Se})$  Onofrit; als  $\text{Hg}_2\text{Ag}$  und  $\text{Hg}_3\text{Ag}$  Amalgam; in Spuren im  $\text{H}_2\text{O}$  von Saint Nectaire-le-Haut, darin durch ein Au-Sn-Plattenpaar in 14 Tagen nachweisbar (Willm, C. r. 88. 1032), in manchen Quellen in Amerika als  $\text{HgS} \cdot x\text{Na}_2\text{S}$  (Becker, Sill. [3] 33. 199); in den einem Syphilitiker nach beendeter Schmierkur abgetriebenen Bandwürmern in nicht ermittelter Form, ob Hg,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgS}$  (Oelkers, B. 22. 3316); in der Luft der Spiegelbeleganstalten durchschnittlich 0,00028 pro 1 cbm (Hilger und von Raumer, Vereinig. d. bayr. Vertreter der angew. Ch. 10. 111); nach späteren Versuchen beträgt die Menge des als Dampf vorhandenen Hg 0,00039 pro 1 cbm; bei acht täglichen Arbeitsstunden würde ein Arbeiter durch Athmung 0,001365, innerhalb eines Jahres mit vier- undvierzig Arbeitswochen 0,3603 metallisches Hg aufnehmen, somit verschwindend wenig gegenüber den therapeutisch verwendeten Mengen;

für an den Belegischen beschäftigte Arbeiter ist die dreifache Menge zu rechnen, das staubförmig verstäubte Hg beträgt viel mehr als das dampfförmige; die von Renk (Arb. kaiserl. Ges.-A. 5. 113) ermittelte Zahl von 0,0020 Hg-Dampf pro 1 cem ist zu hoch (Hilger und Raumer, Forschungsber. über Lebensmittel 1. 32; Ch. C. 1894. [1] 291).

**Darstellung.** Aus Zinnober, dem einzigen für die Hg-Gewinnung wichtigen Erze, durch Rösten in besonderen Oefen oder Dest. mit CaO, Fe, Eisenhammerschlag. Der S wird dabei vom Hg als SO<sub>2</sub> resp. CaS, FeS getrennt; die Dest. wird auf eisernen Schalen, auf der Sohle von Röstöfen, wie in Idria und Almaden, auch in gusseisernen Retorten, so in Rheinbayern, ausgeführt; die Kondensation der Hg-Dämpfe erfolgt in Verdichtungskammern, auf deren geneigter Sohle sich ein Theil direkt sammelt, die Hauptmenge des Hg findet sich mit Russ gemengt, als Stupp, in den mit H<sub>2</sub>O gekühlten Zuleitungsrohren zu den Kammern, wird in Schüsseln getrocknet und auf einer geneigten hölzernen Bühne zerrieben, wobei Hg abfließt. Ueber Zusammensetzung des Stupp vergl. Patera (D. 238. 152, 228). Der Verlust an Hg ist ziemlich bedeutend, 5 bis 10% (vergl. Schrötter, Chemie nach ihrem gegenw. Zustande. 1849. 2. 294; Huyot, A. Min. [5] 5). In Spanien verwendet man in einander gesteckte und verkittete thönerne birnförmige Gefässe, die sogen. Aludeln. Bei der Verarbeitung des am Monte Amiata in Toskana vorkommenden Hg, Hg<sub>2</sub>S, HgS beträgt der Verlust bis 28% (Primat, B. H. Z. 48. 87). Beim Erhitzen von HgS, HgO, HgCl<sub>2</sub> u. a. m. unter Eisenhammerschlag oder Zinkweiss wird alles Hg quantitativ gewonnen, beim Erhitzen für sich allein oder mit 25% CaO verhalten sich die Verbindungen verschieden, zersetzen sich theilweise, verflüchtigen sich aber auch mehr oder weniger unzersetzt (Janda, Oest. Ztg. f. B. H. W. 39. 583). Ueber Details der Ofenkonstruktionen und des Prozesses vergl. die Spezialwerke über Metallurgie und chemische Technologie. In den Handel kommt das Hg in ledernen Säcken oder schmiedeeisernen, verschraubbaren Flaschen, das chinesische in Bambusröhren (A. 52. 144).

**Reinigung.** 1. Durch Destillation entweder für sich allein, nach zwölfmaliger Wiederholung ist es rein (V. Meyer und Dacomo, B. 1887. 497), oder besonders bei der Reinigung im Grossen durch Dest. unter einer dicken Schichte darauf geschütteter Eisenfeilspähne, die das Ueberspritzen von unreinem Hg verhindert; für die Dest. von Quecksilberamalga empfiehlt sich die Anwendung von überhitztem Wasserdampf (Violle, C. r. 31. 546); auch durch Dest. im Vakuum (Weinhold, Programm der Gew.-Schule Chemnitz 1873; Clark, Phil. Mag. [5] 17. 24; Morse, Am. 7. 60). Apparate zur Dest. siehe bei Weber (P. A. [2] Beibl. 3. 854), Weinhold (l. c. 855; Rep. Phys. 23. 793), Crafts (Bl. [2] 49. 856), Bohn (Z. f. Instrumentenk. 7. 389), Wyndham, Dunstan und Dymond (Phil. Mag. [5] 29. 367), Smith (l. c. 29. 501). Sehr kleine Mengen fremder Metalle verlangsamen die Dest. bedeutend; von Hg mit 0,01% Pb dest. in der gleichen Zeit nur 5 Thle. gegenüber 67 Thln. von reinem Hg; Sn, Cd, Cu, Ni, Au, Ir sind ohne Einfluss auf die Schnelligkeit der Dest.; Pt begünstigt sie, es gehen 86 bis 89,5 Thle. gegen 70 Thle. von reinem Hg über (Millon, A. ch. [3] 18. 337); die Ursache der Verlangsamung soll die Bildung



einer die Dampfentwicklung beeinträchtigenden Oxydschichte sein (Barreswil, J. Pharm. [3] 9. 256).

2. Durch Oxydation der fremden Metalle. Nach L. Meyer (Fr. 2. 241) lässt man das unreine Hg aus einem zur langen, feinen Spitze ausgezogenen Glasrohre in ein 125 cm langes, 5 cm weites, mit  $H_2O$  und 100 ccm  $HNO_3$  gefülltes Glasrohr fließen, und aus diesem durch ein 1,3 bis 1,5 cm aufwärts, dann wieder abwärts gebogenes, heberartiges Rohr austreten (vergl. auch Weinhold, Carl's Rep. 3. 444); sehr unreines Hg muss mehrmals so behandelt werden (Kraut); über einen Apparat zur Reinigung mit  $HNO_3$  vergl. Gooch, Sill. [3] 44. 239). Besser als verd.  $HNO_3$  wirkt verd. Lsg. von  $Fe_2Cl_4$  (L. Meyer, B. 1879. 438); nach Brühl (B. 1879. 204, 576) werden gleiche Vol. Hg und einer Lsg. von 5 g  $K_2Cr_2O_7$  und der zu ihrer Zersetzung erforderlichen Menge  $H_2SO_4$  in 1000 ccm  $H_2O$  gut durchgeschüttelt bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden  $HgCr_2O_7$  und Grünfärbung der Flüss. in Folge der Bildung von  $Cr_2(SO_4)_3$ ; bei ein- bis zweimaliger Wiederholung werden selbst erhebliche Verunreinigungen mit fremden Metallen vollkommen entfernt, die Chromatmischung eignet sich jedoch für den L. Meyer'schen Apparat nicht, da das  $HgCr_2O_7$  sich zu Boden setzt, somit die fremden Metalle nicht gelöst werden können. Aeltere Reinigungsmethoden waren Kochen mit verd. Lsg. von  $Hg_2(NO_3)_2$  oder wenig verd.  $HNO_3$ , Schütteln mit  $H_2SO_4$  (Branchi, Rep. 6. 77), mit  $Fe_2Cl_4$ -Lsg. (Ulex, A. 60. 210; Wild, P. A. 144. 137). Das nach einer der genannten Methoden gereinigte Hg ist noch mehrmals mit  $H_2O$  zu waschen, mit Filtrirpapier zu trocknen, durch ein mit einer feinen Nadel mehrfach durchlöcherteres Papier zu filtr., in dünner Schichte ausgebreitet im Vakuum über  $H_2SO_4$  zu trocknen. Ueber Reinigung von Hg durch Pressen durch Leder durch den eigenen Druck vergl. Pfaundler (D. 233. 42), über Filtration durch eine Scheibe von Bambusrohr und nachherige Dest. Karsten (Z. Instrumentenk. 8. 135), über Filtration durch Baumwolle und spanisches Rohr, wobei jede Reinigung durch Säuren u. s. w. erspart werden soll, P. Schrödter und A. W. Schrödter (Pat.-Bl. 10. 692; D.R.P. Nr. 48625). Als rein nur dann anzusehen, wenn es auf schiefer Fläche flache, runde Tropfen bildet, keinen sogen. Schweif hinterlässt, in  $HNO_3$  gelöst nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand lässt, beim Schütteln mit trockener Luft kein schwarzes Pulver gibt. Ueber den Hg-Schweif vergl. auch Verhalten.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher T. flüss., silberweiss, von grossem Metallglanz, sehr kohärent, wenn ganz rein, am Glase nur wenig adhärirend. Durch Oxydation, auch durch Einwirkung der Halogene verunreinigtes Hg haftet am Glase (Shenstone, Ch. N. 65. 213). solches Hg bildet auch einen Schweif. SG. bei 0° gegen  $H_2O$  von 4° 13,5959 (Regnault, Mém. de l'acad. de France 1847. 21. 158), 13,5953 (Volkmann, P. A. [2] 14. 209), 13,595 (Kopp), bei 4° 13,5886 (Biot und Arago), bei 15° 13,573 (Holzmann), bei 26° 13,535 (Kupffer), bei 4° im Vakuum gegen  $H_2O$  von 4° 13,594 (Balfour Stewart); SG. von lufthaltigem Hg ist nur sehr wenig verschieden von dem des luftfreien, bei einem Gehalte von nur 0,01% Pb beträchtlich vermindert (Lenz, P. A. [2] Beibl. 8. 39); das sogen. wahre SG.

in Gramm pro 1 ccm 24,32, wenn  $H_2O = 1,02$  (Exner, M. 6. 249). Wird bei  $-39,38^\circ$  (Cavendish; 1783), bei  $-39,44^\circ$  (Hutchins) fest, zuerst im Winter 1759/60 von Braune in Petersburg beobachtet unter Anwendung einer Schnee- $HNO_3$ -Kältemischung; wird fest unter beträchtlicher Zusammenziehung zur in regulären Octaëdern oder Nadeln kryst., duktilen, mit dem Messer scheidbaren, zinnweissen Masse; SG. des festen 14,391, bei  $-38,35^\circ$  14,1932 auf  $H_2O$  von  $4^\circ$  bezogen (Mallet, Proc. R. Soc. 26. 71). Die Ausdehnung zwischen 0 und  $-39^\circ$  ist der T. proportional, ein kritischer Punkt, abweichend von  $H_2O$ , in der Nähe des Gefrierpunktes nicht zu beobachten, sondern es zieht sich beim Gefrieren noch weiter zusammen (Ayrton und Perry, Phil. Mag. [5] 22. 325). Ausdehnungskoeffizient 0,00018153 (Regnault), 0,00018077 (Bosscha, J. 1869. 82), 0,00018253 zwischen 0 und  $100^\circ$  (Wüllner, P. A. 153. 440), zwischen 0 und  $30^\circ$  0,00017976 (Regnault), 0,00018153 (Wüllner l. c.); die Ausdehnung ändert sich mit steigender T., der Modulus k in der Formel  $v = \frac{1}{1-kt}$  bei  $0^\circ = 0,000180$ , bei  $100^\circ = 0,000178$ , bei  $200^\circ = 0,000175$  (Mendelejeff, A. ch. [6] 2. 271); auch in sehr hoher T. unveränderlich (V. und C. Meyer, B. 1880. 2019). Ueber Oberflächenelastizität des flüss. Hg vergl. Marangoni (P. A. [2] Beibl. 1879. 842). Kapillaritätskonstante 58,79 mg (Quincke, P. A. 134. 356). Zusammendrückungskoeffizient für 1 Atm. bei  $15^\circ$  0,00000187 (Amaury und Descamps, C. r. 68. 1564). In sehr dünnen Schichten mit blauer, etwas ins Violette spielender Farbe durchscheinend (Melsens, Inst. 1846. Nr. 605. 279). Geht durch Schütteln mit  $H_2O$ , Ae., Terpentinöl, vor Allem mit konz.  $C_2H_5O_2$  (Böttger, N. J. Pharm. 8. 142), mit Lsgn. von  $NH_4Cl$ ,  $KNO_3$ ,  $CaCl_2$  (Millon, A. ch. [3] 18. 333), durch Verreiben mit S,  $Sb_2S_3$ , Zucker, Fett u. a. m., auch im Vakuum in ein graues Pulver, Aethiops per se, über und wird durch Entfernen dieser Substanzen wieder zur flüss. Masse vereinigar; die Erscheinung heisst Extinktion des Hg (Brugnatelli; Proust, Gehl. Ann. 6. 394; Vogel, A. ch. 58. 171; 74. 220; Roux, J. Ph. 11. 215). Walz (Ch. N. 22. 217) unterscheidet zwischen einer mechanischen, durch  $H_2O$ , neutrale Salzlsgn. hervorgerufenen, und einer chemischen, durch Bildung einer Hg-Verbindung, wie bei der Einwirkung von  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $Fe_2Cl_6$ ,  $K_3Fe_3(CN)_{12}$ ,  $Na_2S_2O_3$  veranlassten Extinktion; in grauer Hg-Salbe finden sich Hg-Kügelchen von  $\frac{1}{500}$  bis  $\frac{1}{1000}$  Linie Durchmesser (Ehrenberg, P. A. 24. 40); über Veränderungen solcher Salbe vergl. Bärensprung (J. pr. 50. 21), Donovan (Schw. 28. 291), Voit (A. 104. 359).

Die spez. Wärme zwischen 0 und  $100^\circ = 0,03300$ , zwischen 0 und  $300^\circ = 0,03500$  (Dulong und Petit), zwischen 15 und  $100^\circ = 0,03332$  (Regnault); nach Winkelmann (P. A. 159. 152) nimmt dieselbe mit wachsender T. ab, ist zwischen  $49,6$  und  $19,7^\circ = 0,03312$ , zwischen  $142,2$  und  $25,5^\circ = 0,03278$ , die Konstanten in der Formel  $c_t = c_0 + at$  sind  $c_0 = 0,03336$ ,  $a = -0,0000069$ ; nach Pettersson (B. 1879. 1718) findet eine Abnahme mit steigender T. nicht statt; zwischen 0 und  $5^\circ$  gefunden 0,033266, zwischen 5 und  $36^\circ$  0,033299; nach Milthaber (P. A. [2] 36. 897) ist die wahre spez. Wärme  $c'$  bei  $t$ , wenn die spez. Wärme bei  $0^\circ = 1$  gesetzt wird,  $c' = 1 - 0,000138 t$ .



und unter Einführung des von Pettersson gefundenen Werthes für 0 bis 5°, für das Intervall 0 bis 200° c = 0,033266 — 0,0000092 t (vergl. auch Winkelmann, O. 8. 142); nach Heilbronn (O. 7. 85) nimmt sie mit steigender T. zu. Die spez. Wärme, abhängig vom MG. und der im Mol. enthaltenen Anzahl der At., ist grösser, als die Rechnung sie erwarten lässt (Müller, B. 1887. 1402). Das Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Vol. = 1,67, wenn derselbe Quotient für Luft = 1 ist (Kundt und Warburg, B. 1875. 945). Das Wärmeleitungsvermögen des Hg ist grösser als das von H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom SG. 1,25, konz. Lsgn. von NaCl, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> (Paalzow, P. A. 134. 618); durch Depression einer H<sub>2</sub>O-Säule gefunden für Hg 333 mm, für H<sub>2</sub>O 270 mm, für Terpentinöl 230 mm, für Anilin 170 mm (Guthrie, Phil. Mag. [4] 35. 283); nach Lorenz (J. 1872. 52) ist es für alle Tn. unveränderlich, nach Herwig (P. A. 151. 177) sicher für das Intervall von 40 bis 160°; über die Werthe bei verschiedenen Tn. vergl. Beetz (P. A. [2] 7. 435), H. F. Weber (l. c. 10. 103, 304, 472; 11. 345), Herwig (l. c. 10. 662), Berget (C. r. 105. 224).

Schon bei gewöhnlicher T. flüchtig, nach Faraday bei —6,7° nicht flüchtig, nach Regnault (C. r. 73. 1462) noch bei —13° so merklich flüchtig, dass die Dämpfe binnen 24 Stunden ein daguerreotypisches Bild hervorrufen; nach Karsten (P. A. 71. 245) gelingt der Versuch noch unter 0°. Mit AgNO<sub>3</sub>.2NH<sub>3</sub> auf Papier gemachte Schriftzüge werden durch die bei —25 bis —44°, somit selbst aus festem Hg, sich entwickelnden Dämpfe geschwärzt (Merget, C. r. 73. 1462); die Verflüchtigung von Hg bei weniger als +13° ist auch nachweisbar durch die Bildung von HgJ<sub>2</sub> aus einem 2' tiefer stehenden Gefässe mit Hg und einem darüber befindlichen mit J (Davy, N. Edinb. J. 19. 49); mit fein vertheiltem S ist die Bildung von HgS nachweisbar bei T. zwischen 0 und 26° und selbst 1 bis 2 m Abstand, bei 8° bildet der Dampf keine begrenzte Atm. (Brame, Inst. 1849. 403; P. A. [2] Beibl. 5. 856); dieselbe ist trotz der geringen Tension der Dämpfe unbegrenzt (Berthelot, C. r. 100. 1327); durch Platinmohr werden Hg-Dämpfe bei gewöhnlicher T. aufgenommen (Ihmori, P. A. [2] 28. 81); Hg ist auch bei —8°, sowie unter H<sub>2</sub>O flüchtig (Barfoed, J. pr. [2] 21. 441). Die Spannung der Dämpfe bei niedriger T. beträgt nach Regnault und Hagen (P. A. [2] 16. 610) bei

	Regnault	Hagen		Regnault	Hagen
0°	0,0200 mm	0,015 mm	60°	0,1643 mm	0,055 mm
10	0,0268 "	0,018 "	70	0,2410 "	0,074 "
20	0,0372 "	0,021 "	80	0,3528 "	0,102 "
30	0,0530 "	0,026 "	90	0,5142 "	0,144 "
40	0,0767 "	0,033 "	100	0,7455 "	0,210 "
50	0,1120 "	0,042 "			

bei 20° ist sie angeblich nur 0,00574 mm (McLeod, Ch. N. 48. 251); die von Hertz (Fr. 1883. 538) gefundenen Werthe weichen von denjenigen von Regnault und Hagen sehr erheblich ab, nach van der Plaats (R. 5. 149) beträgt die Tension in Luft, N, CO<sub>2</sub> bei 0° 0,0047, bei 10° 0,008, bei 20° 0,013 mm; eine Tabelle, die auf Grund von neuen Bestimmungen bei 183,75 und 236,9° berechnet ist, siehe bei Sydney

Young (Ch. N. 64. 21). Ueber Unrichtigkeit der hohen Zahlen für die Tension des Hg-Dampfes vergl. auch Hilger und Raumer (Forschungsber. über Lebensmittel 1. 32, C. Ch. 1894. [1] 291). Der Sied. ist  $360^{\circ}$  (Dulong und Petit),  $357,25^{\circ}$  (Regnault, C. r. 50. 1063),  $356^{\circ}$  (Heinrich),  $349^{\circ}$  (Dalton),  $346^{\circ}$  (Crichton), nach einer neuen Bestimmung mit dem H-Thermometer bei 760 mm  $357^{\circ}$  (Crafts, P. A. [2] Beibl. 7. 183). Der Dampf ist farblos, die latente Verflüchtigungswärme 103 bis 106 cal. (Marignac, C. r. 67. 877), die latente Dampfwärme für das MG. berechnet 14300 cal., beobachtet 15500 cal. (Konowalow, O. 1. 39). Ueber Disgregations- und Expansionswärme siehe Cantoni (Ac. Lincei. 1886. 2. 3, 43); der Kompressibilitätskoeffizient bei  $440^{\circ}$  ist nahezu gleich dem der Luft (Troost, C. r. 95. 135). Ueber Tension des ges. Dampfes vergl. de Heen (Belg. Ac. Bl. [3] 9. 281); über Abhängigkeit der Reibungskonstanten von der T. und den Durchmesser des Hg-Mol. bei verschiedenen Tn. Koch (P. A. [2] 14. 1; 19. 857). D. 6,976 (Dumas), 6,7 bei  $882^{\circ}$  (Bineau), 7,03 (Mitscherlich), 6,93 bei  $18,5^{\circ}$  (Troost, C. r. 95. 135), 6,86 bei  $440^{\circ}$ , 6,81 bei  $1567^{\circ}$ , berechnet für Hg 6,91 (V. und C. Meyer, B. 1879. 1426), bei Weissglut ebenso entsprechend Hg (Biltz und V. Meyer, B. 1889. 725). Ueber das Spectrum des Hg-Dampfes vergl. Wiedemann (P. A. [2] 5. 500) und Ciamician (A. W. 76. 2. Abth. 499), über das ultraviolette Spektrum Hartley (Soc. 41. 84).

Das Refraktionsäquivalent  $P \frac{\mu - 1}{d}$ , worin P das Aequivalentgewicht,  $\mu$

der Brechungsindex, d die Wasserdichte bedeutet, ist 9,8 (Gladstone, Proc. R. Soc. 16. 439), 18,08 (Kanonnikow, P. A. [2] Beibl. 8. 493); das spez. Brechungsvermögen = 0,098 (Gladstone l. c.). Der Leitungswiderstand für Elektrizität wechselt mit der T. entsprechend  $W_t = W_0 (1 + 0,000929t + 0,0000006t^2)$  (Rink, P. A. [2] Beibl. 2. 273); vergl. auch Lenz und Restzoff (l. c. Beibl. 8. 593), für Hg von verschiedener Reinheit ist er ungleich gross; den kleinsten Widerstand zeigt Hg, das ganz frei von Luft ist; durch dreistündiges Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  und einigen Tropfen  $HNO_3$  gereinigtes Hg, hat einen um 0,042% höheren (Lenz, P. A. [2] Beibl. 8. 39). Das Leitungsvermögen für gebrauchtes wie ungebrauchtes, frisch dest. wie längere Zeit aufbewahrtes Hg ist nahezu gleich, der Einfluss des Luftgehaltes nicht wahrnehmbar; die Werthe der British Association und

der Siemens'schen Einheiten sind:  $1 \text{ B. A.} = 1,04894 \frac{m}{mm^2} \text{ Hg bei } 0^{\circ}$ ,  $1 \text{ S. E.} = 1,00017 \frac{m}{mm^2} \text{ Hg}$ ,  $1 \text{ B. A.} = 1,04877 \text{ S. E.}$  (Strecker,

P. A. [2] 25. 252, 456). Mittlerer Widerstand der Siemens'schen Hg-Einheit bei  $16,7^{\circ}$  0,9413 Ohm; das im Vakuum dest. Hg gibt dieselben Zahlen wie auf andere Art gereinigtes, dest. oder nicht dest. (Lord Rayleigh und Sidgwick, P. A. [2] Beibl. 8. 56). Hg-Dampf verhält sich nicht wie ein metallischer Leiter, bei  $400^{\circ}$  zeigt er W. ca. 50000 Siemens'sche Einheiten (Herwig, P. A. 151. 350); festes Hg, durch Abkühlen eines kapillaren Hg-Fadens im Ae. +  $CO_2$ -Brei zum Gefrieren gebracht, zeigt eine bedeutende Erhöhung der Leitungsfähigkeit, beim S. ist dieselbe fast viermal so gross als für flüss. Hg vor dem Erstarren, auf flüss. Hg von  $0^{\circ}$  bezogen im Mittel 3,538



(G. L. Weber, P. A. [2] 25. 245); festes Hg zeigt bei  $-40^{\circ}$  ein Leitungsvermögen von 4,08, unterhalb des Erstarrungspunktes nimmt der Widerstand allmählich weiter ab (Cailletet und Bouty, C. r. 110. 1188). Durch den galvanischen Strom kommt Hg in 0,3 mm dicker Säule ins Sieden (Müller, A. 158. 135). Ueber thermovoltaische Konstante vergl. Wright und Thompson (Phil. Mag. [5] 19. 1, 102. 197); über thermoelektrisches Verhalten Braun (A. B. 1885. 289); nach Battelli (Ac. Lincei [4] 36. 11, 37) verhält es sich wie die anderen Metalle; über galvanische Polarisation vergl. Helmholtz (nach Versuchen von König, A. B. 1881. 945); über abnorme elektromotorische Kräfte des Hg, die durch Chloride, Bromide oder Jodide in einem  $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4\text{-Hg}$ -Element hervorgerufen werden, vergl. Brandenburg (O. 11. 552).

Atomgewicht, durch Glühen von  $\text{HgO}$  bestimmt, ist 202,5, wenn  $\text{O} = 16$  (Sefström, Schw. 22. 328), 200 und 200,8 (Turner, A. 13. 14), 200,14 (Erdmann und Marchand, J. pr. 31. 385); durch Wägen des aus  $\text{HgCl}_2$  gefällten Hg = 200 (Turner l. c.), durch Glühen von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{CaO}$  im H-Strome und Wägen des Hg = 200,43 (Millon, C. r. 20. 1291), nach der gleichen Methode 199,6 bis 199,9 (Svanberg, J. 1847/48. 445), nach neueren Berechnungen für  $\text{H} = 1$  199,712, für  $\text{O} = 16$  200,171 (Clarke, Phil. Mag. [5] 12. 101). Verhältniss von Atomvol. zu AG. = 7,38, kleiner als das von Pb, Tl, grösser als das von U, Au (Donath und Mayrhofer, B. 1883. 1588). MG. entsprechend der D. (siehe oben) gleich dem AG.; beim Vergasen zerfällt das in niedriger T. möglicherweise existirende Mol. in At. Bei der Bestimmung des MG. durch molekulare T.-Erniedrigung beim Lösen von Verbindungen in  $\text{H}_2\text{O}$  ist die Konstante 14,1 (Raoult, A. ch. [6] 8. 317). Ueber eine besondere Art der MG.-Bestimmung vergl. Seyler (Ch. N. 49. 31).

W. des monatomen Hg in den Oxyd-, des diatomen Hg in den Oxydulverbindungen = 2 (vergl. Traube, B. 1886. 1117); über Zusammenhang der W. mit Verdampfungswärme, spez. Wärme, Schmelzwärme und Zusammendrückbarkeit vergl. Langlois (C. r. 103. 1009).

Durch den galvanischen Strom wird Hg aus schwach  $\text{HNO}_3$ -haltiger Lsg. (2 g konz.  $\text{HNO}_3$  auf 200 ccm Flüss.) bei einer Stromstärke von 0,5 bis 1,0 ccm Knallgas pro Minute vollständig abgeschieden (Luckow, Fr. 1880. 1; Classen und Ludwig, B. 1886. 323); die Abscheidung ist am vollständigsten aus dem Sulfat, weniger gut aus dem Nitrat besonders bei Gegenwart von freier  $\text{HNO}_3$ , am unvollständigsten aus  $\text{HgCl}_2$ ; vollständig dagegen aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Hannay, Soc. [2] 11. 565); sie gelingt aus Lsgn. in  $\text{KJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2(\text{NH}_4)_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{NH}_4)_2\text{O}_6$  (Vortmann, B. 1891. 2749). Reines Hg soll beim Schütteln mit  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ , Luft,  $\text{N}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  unverändert bleiben; Hg, das andere Metalle enthält, gibt beim Schütteln mit  $\text{O}$  oder Luft ein aus den Oxyden der Metalle und feinvertheiltem Hg bestehendes graues Pulver; auch reines Hg wird in Berührung mit Luft oberflächlich oxydirt, die Wirkung wird bei Gegenwart von Säuren beträchtlich erhöht (Berthelot, C. r. 91. 871; A. ch. [5] 23. 110); trockener  $\text{O}$  ist selbst bei hohem Druck ohne Wirkung (Amagat, C. r. 93. 308), die von Berthelot beobachtete Oxydation tritt thatsächlich ein, jedoch nur in feuchter, nicht in trockener Luft, auch nicht im Wasserdampf

allein (Macaluso, G. 13. 485). Durch monatelanges Erhitzen an der Luft wird Hg zu HgO oxydirt. Nach Rosenfeld (Ch. C. 1893. [1] 923) lässt sich rasche Veraschung des Hg dadurch erreichen, dass ein Amalgam von ca. 20 g Hg und einem etwa bohnergrossen Stücke K bei einer den S. desselben übersteigenden T. einem mässig raschen Luftstrom ausgesetzt wird; die dabei oft plötzlich sich bildende graue Metallasche wird bei längerem Erhitzen braunroth, gibt bei der Behandlung mit H<sub>2</sub>O das K<sub>2</sub>O ab, wird dabei gelb; durch Pressen durch Leinwand wird unverändert gebliebenes Hg entfernt, reines gelbes HgO bleibt zurück. O<sub>3</sub> wirkt bei gewöhnlicher T. ebenso, unter vorübergehender Abplattung des Meniskus (Volta, G. 9. 521). Wasserdampf wird bei keiner T. zersetzt; die angebliche Löslichkeit in siedendem H<sub>2</sub>O (Wiggers, P. A. 41. 440; Anthon, J. pr. 15. 123) hat sich nicht bestätigt (Favrot und Paton, J. Ch. méd. 14. 306; Girardin l. c. 9. 283; Gmelin, Hdb. 3. 470; Riegel, A. P. [2] 61. 294). Beim Schütteln mit Luft und H<sub>2</sub>O bildet es O<sub>8</sub> (Schönbein; Veit, A. 104. 244). Cl wirkt trocken oder feucht gleich energisch (Cowper, Soc. 43. 153); die Einwirkung erfolgt nur äusserst langsam (Shenstone und Beck, Ch. N. 67. 116; vergl. auch Pullinger, Ch. C. 1892. [1] 696). HCl-Gas mit Luft gemischt bildet reichlich Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Berthelot, C. r. 91. 871); bei Gegenwart von H<sub>2</sub>O mit Cl behandeltes Hg absorbiert HCl (Shenstone und Beck, Ch. N. 65. 213). Br wirkt schon bei gewöhnlicher T., BrH langsam bei gewöhnlicher, ziemlich rasch bei höherer T.; J verbindet sich bei gewöhnlicher T.; HJ wird noch leichter zersetzt als HBr. S hat zu Hg eine geringere Verwandtschaft als zu Cu, dagegen eine grössere als zu allen anderen Schwermetallen (Orlowsky, B. 1881. 2823). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. und heiss löst unter Entwicklung von SO<sub>2</sub> je nach der Menge von Hg zu Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HgSO<sub>4</sub>; HNO<sub>3</sub> wirkt schon in verd. Form ein, konz. HNO<sub>3</sub> schon leicht in der Kälte, unter reichlicher Entwicklung von NO beim Erwärmen zu Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resp. Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; HNO<sub>3</sub> und HCl lösen bei Ueberschuss der HCl zu HgCl<sub>2</sub>. PCl<sub>5</sub> reagiert nach:  $\text{Hg} + \text{PCl}_5 = \text{HgCl}_2 + \text{PCl}_3$  (Goldschmidt, Ch. C. 1881. 489), Ag verdrängt Hg bei gewöhnlicher T. aus seinen Verbindungen mit Cl und J vollständig binnen einigen Stunden (Campani, Nuovo Cimento [2] 3. 73). Ueber Verhalten anderer Metalle vergl. bei Hg<sub>2</sub>O und HgO. KMnO<sub>4</sub> in Lsg. oxydirt bei gewöhnlicher T. mit Leichtigkeit zu Hg<sub>2</sub>O, bei Siedehitze entsteht auch HgO (Giles, Ch. N. 15. 204; Kirchmann, A. P. [2] 150. 203).

Physiologisches Verhalten. Hg und seine Verbindungen sind giftig; die gewerblichen Vergiftungen sind hauptsächlich durch Hg-Dämpfe, weniger durch Hg-Staub veranlasst, letzterer wirkt indirekt durch Verdunstung (Renk, Arb. a. d. kaiserl. Ges.-Amte 5. 113); Hg-Dämpfe werden von der Lunge aus rascher als durch die Haut resorbiert, das Hg wird im Harn ausgeschieden (Rémond, Ann. de Dermat. et Syph. 9. Heft 1 bis 3); auf Injection von metallischem Hg erfolgt massenhafte Resorption (v. Düring, Monatsh. für Dermat. 7. 1058); von festen Verbindungen wird salicylsaures Hg zwar unvollständig, aber doch beträchtlicher resorbiert als nichtgiftige Dosen von Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Böhm, Z. phys. Ch. 15. 1); die Lokalisation im Organismus erfolgt im Gehirn, den Speicheldrüsen, der Schilddrüse, dem Pankreas und den Knochen nur spurenweise, in den Muskeln nur wenig, die Galle enthält nur wenig oder auch kein



Hg, der Gehalt der Leber ist relativ gross, gleichgültig ob der Tod schnell oder langsam erfolgt ist, der der Milz ist etwas kleiner, der der Nieren noch grösser als der Gehalt der Leber, der Dickdarm enthält mehr als der Dünndarm (E. Ludwig, Wien. klin. Wochenschr. 1889. Nr. 45; 1890. Nr. 28 bis 32). Gegen die Vergiftungen durch Hg-Dämpfe ist  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  anzuwenden, das Hg wird durch das daraus frei werdende Cl in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  übergeführt (Mergel, A. ch. [4] 25. 121). J. Meyer (C. r. 76. 648) will im  $\text{NH}_3$  ein wirksames Schutzmittel gefunden haben. Auf Pflanzen äussern die schon bei gewöhnlicher T. sich entwickelnden Hg-Dämpfe schädliche Wirkung, unter einer mit Hg abgesperrten Glocke sterben die Blätter derselben ab, bei Gegenwart von etwas S tritt wegen Bildung von HgS keine schädliche Wirkung ein (Boussingault, C. r. 64. 924, 983). Für Mikroorganismen sind Hg-Verbindungen, vor allem  $\text{HgCl}_2$ , von kräftigster Wirkung; über den antiseptischen Werth einiger Salze vergl. Behring (D. med. Wochenschr. 1889. 41).

Nachweis siehe bei  $\text{Hg}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$ .

Anwendung. Metallisches Hg wird zu Spiegelbelegen, Amalgamen, auch zur Gewinnung von Ag und Au, zur Herstellung von Thermometern, Barometern, bei der Untersuchung von Gasen, als Specificum gegen Lues benutzt.

## Quecksilber und Wasserstoff.

### Hydrogeniumamalgam.

Bildung. Beim Schütteln von Zinkamalgam mit 1 bis 2% Zn-Gehalt mit dem gleichen Vol. der Lsgn. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oder  $\text{AuCl}_3$  bei Luftabschluss und guter Kühlung; die Zn,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  enthaltende Masse wird sofort in verd. HCl eingetragen und nach dem Aufhören der starken H-Entwicklung mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (Löw, J. pr. [2] 1. 307); statt  $\text{PtCl}_4$  kann auch  $\text{PdCl}_2$  benutzt werden (Walz, Ch. N. 22. 217).

Eigenschaften. Metallglänzende Masse von Butterkonsistenz, die auf Hg schwimmt, von diesem mechanisch leicht zu trennen ist. Zersetzt sich für sich, ebenso unter  $\text{H}_2\text{O}$  unter Aufschwellen und Entwicklung von H; beim Erhitzen des mit Papier gut getrockneten Amalgams in Luft entsteht sofort  $\text{H}_2\text{O}$ ; reduziert  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zu  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  zu  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{KMnO}_4$  unter Entfärbung, gibt, mit Pt der Luft ausgesetzt,  $\text{H}_2\text{O}$  (Löw l. c.).

## Quecksilber und Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , Oxydul, und  $\text{HgO}$ , Oxyd, bekannt.

## Quecksilberoxydul.

$\text{Hg}_2\text{O}$ ; MG. 415,56; 100 Thle. enthalten 96,16 Hg, 3,84 O.

Geschichtliches. Die Verschiedenheit der kalt und warm bereiteten Lsg. des Hg in  $\text{HNO}_3$  war schon Lemery (Cours de chimie 1675) bekannt. Das Verhalten der beiden Lsgn. gegen Reagentien wies Bergmann 1775 nach (Kopp, Gesch. 4. 183).

Bildung. Bei der Zersetzung eines  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzes, auch  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit KOH, Waschen und Trocknen des Niederschlages bei Lichtabschluss. KOH muss im Ueberschuss sein, da sonst ein oxydables Oxychlorür entsteht, das sich mit mehr KOH zu  $\text{HgO}$  und Hg zersetzt; nach Duflos (N. Br. Arch. 23. 310) soll  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in überschüssige, alkoholische KOH-Lsg. gegossen werden; der Niederschlag ist niemals reines  $\text{Hg}_2\text{O}$ , enthält auch im Dunkeln dargestellt  $\text{HgO}$  und Hg (Guibourt, A. ch. 1. 422; Lefort, J. Ph. [3] 8. 5); der Niederschlag oxydirt sich an der Luft, bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  anscheinend leichter, ist auch durch Verreiben von  $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit alkoholischem KOH dargestellt, nicht frei von  $\text{HgO}$  und Hg (Bruns und v. d. Pfordten, B. 21. 2010), mit NaOH dargestellt ein variables Gemenge von bis 81%  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$  und Hg (Barfoed, J. pr. [2] 38. 441); bildet sich auch durch Oxydation von K-haltigem Hg an der Luft unter lebhafter Absorption des O (Rosenfeld, B. 1883. 2750).

Eigenschaften. Geschmack- und geruchloses, schwarzes Pulver; SG. des aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit KOH bereiteten 8,95 (Karsten), 10,69 (Hera-path); ist über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wasserfrei (Schaffner). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}^2, \text{O}) = 42200$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), dieselbe ist wesentlich zu korrigiren (Thomson, O. 2. 6); für 1 Aeq. 21100 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667). Zerfällt am Lichte, auch durch mässiges Erhitzen, schon bei  $100^\circ$  in  $\text{HgO}$  und Hg (Donovan, A. Phil. 14. 241, 321; Rosenfeld l. c.), oxydirt sich an der Luft, besonders bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  (Bruns und v. d. Pfordten l. c.); der Niederschlag bleibt bei Luftabschluss schwarz, da das Hg daraus nicht verdunsten kann, wird bei ungehindertem Luftzutritt in Folge der Verdunstung jedoch bald gelb unter Bildung von  $\text{HgO}$ , die Oxydation erstreckt sich nur auf  $\text{Hg}_2\text{O}$ , nicht auf das metallische Hg, erfolgt rascher bei  $100^\circ$  als bei gewöhnlicher T. (Barfoed l. c.); wird durch Glühen in Hg und O zerlegt, verpufft mit P gemengt durch Schlag, wird von  $\text{PH}_3$  allmählich zersetzt (Graham).  $\text{H}_3\text{PO}_3$  reduzirt zu Hg (Braamcamp und Segueira-Oliva, A. ch. 54. 117), K und Na zersetzen beim S. unter schwachem Verpuffen mit Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard), schwache Basen, selbst  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose, P. A. 70. 311), KJ (Berthemot, J. Ph. 14. 189),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Pagenstecher, Rep. 27. 27; Thompson, Phil. Mag. 10. 179),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Rose l. c.),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Wittstein) zerlegen es in Hg und  $\text{HgO}$  resp.  $\text{HgO}$ -Verbindungen; Au wird durch den mit KOH erhaltenen Niederschlag amalgamirt (Lefort l. c.).



Quecksilberoxydulsalze, Mercurosalze bilden sich aus kalter  $\text{HNO}_3$  oder heisser, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und überschüssigem Hg, die anderen Oxyssäuresalze aus diesen durch Doppelzersetzung, die Halogenverbindungen durch direkte Vereinigung der Elemente mit überschüssigem Hg. Die Neutralsalze sind weiss, in  $\text{H}_2\text{O}$  nur bei Gegenwart von freier Säure unzersetzt lösl., zerfallen sonst in lösl. saure und unlösl. basische, meist gelb gefärbte Salze, die Halogenverbindungen sind unlösl. Die lösl. Salze reagiren sauer, schmecken metallisch, sind giftig, weniger als die  $\text{HgO}$ -Salze. Sie werden unter Abscheidung von metallischem Hg zersetzt durch: H bei 100 Atm. Druck (Brunner, P. A. 122. 153; Beketoff, C. r. 48. 442), beim anhaltenden Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise (Rose, P. A. 53. 117), mit  $\text{SO}_2$  fällt ein Theil sofort als schwarzgraues Pulver, der Rest beim Kochen (Vogel, J. pr. 29. 273); durch P (Boeck, Fischer, P. A. 9. 258), durch  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (Braamcamp und Segueira-Oliva), durch As, Sb, Bi (Fischer l. c.; auch Orfila, J. ch. méd. 6. 321), durch Kohle (Boeck), durch Sn (Fischer l. c.), durch  $\text{SnCl}_2$  im Ueberschuss, nachdem zuerst  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  gefällt worden ist (Soubeiran), durch Zn wird die Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (Fischer l. c.), nicht die von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$  zersetzt (Rose, P. A. 70. 311); Zersetzung erfolgt durch Cd, Pb, Cu, Messing, Silberzinn, Silberzink, Silberblei, Silberkupfer (Fischer l. c.), durch Fe in verd. Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , nicht in konz. wegen Passivwerden des Fe (Orfila, Fischer, Gmelin), durch  $\text{FeSO}_4$  (Keir, Schw. 53. 166; Orfila, Gmelin),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wird nicht zersetzt (Rose); durch organische Substanzen, wie HCN, KCN zur Hälfte nach:  $\text{Hg}_2\text{O} + 2\text{HCN} = \text{Hg} + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; durch  $\text{CH}_2\text{O}_2$  und deren Salze, durch Zucker, Terpentinöl (Orfila, Vogel).

Nachweis.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt einen schwarzen, aus  $\text{HgS}$  und Hg bestehenden Niederschlag, der durch konz.  $\text{HNO}_3$  in weisses  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$  übergeht,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällt wahrscheinlich den gleichen, im Ueberschusse unlösl. Niederschlag,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt schwarzes  $\text{HgS}$  (Rose, P. A. 33. 241), HCl und lösl. Chloride fällen weisses  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , das unlösl. in HCl, lösl. in heisser konz.  $\text{HNO}_3$  und Königswasser, durch KOH, auch  $\text{NH}_3$  sich schwarz färbt. HBr und lösl. Bromide fällen weisses  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , HJ und lösl. Jodide gelblichgrünes  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , im Ueberschusse von KJ unter Abscheidung von Hg als  $\text{HgJ}_2$ . KJ lösl., KOH und NaOH fällen schwarzes, mit  $\text{HgO}$  und Hg gemischtes  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  fällt einen schwarzen, in  $\text{NH}_3$ , auch kalter verd.  $\text{HNO}_3$  unlösl. Niederschlag, neutrale Alkalikarbonate geben weisse, bald schwarz werdende, die sauren Carbonate beim Kochen sich schwärzende Niederschläge; wenig  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  fällt grau, bei mehr Reagens schwarz, Erdalkalikarbonate fällen schon in der Kälte (Demarçay),  $\text{BaCO}_3$  fällt kein  $\text{Hg}_2\text{O}$ , sondern  $\text{HgO} + \text{Hg}$  (Rose),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt weisses  $\text{Hg}_6(\text{PO}_4)_2$ , das durch längeres Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  grau wird,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  schön rothes  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  weisses  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  weisses, gelatinöses  $(\text{Hg}_2)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  rothbraunes, allmählich weiss werdendes  $(\text{Hg}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ .

**Quecksilberhydroxydul.** Beim Fällen einer alkoholischen Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit einer auf  $-42^\circ$  abgekühlten alkoholischen Lsg. von KOH entsteht ein hellgelber Niederschlag, der nach zweistündigem Stehen bei  $-23^\circ$  etwas dunkler, nach 4 Stunden bei  $-18^\circ$  schmutziggelb, nach

6 Stunden bei  $-10^{\circ}$  noch dunkler, mehr grün wird, durch Lösen in  $\text{HNO}_3$   $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  gibt; wahrscheinlich ist er  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ , das sich in  $\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt (Bird, Am. 8. 826).

### Quecksilberoxyd.

$\text{HgO}$ ; MG. 215,76; 100 Thle. enthalten 92,60  $\text{Hg}$ , 7,40  $\text{O}$ .

Geschichtliches. Das durch längeres Erhitzen von  $\text{Hg}$  dargestellte  $\text{HgO}$  kannte Geber, durch Erhitzen von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  stellte es Raymund Lull dar; allen späteren Chemikern als Mercurius (oder Hydrargyrum) praecipitatus ruber bekannt (Kopp, Gesch. 4. 182).

Vorkommen. Findet sich mit  $\text{AgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zusammen als Hydrargyrit in Los Bordes, Chile; derselbe enthält 22,70  $\text{HgO}$  (Bertrand, A. Min. [7] 1. 412).

Bildung. Durch langes Erhitzen von  $\text{Hg}$  bis zum Sied. bei Luftzutritt als rothes  $\text{HgO}$ , Mercurius praecipitatus per se; die direkte Vereinigung von  $\text{Hg}$  und  $\text{O}$  erfolgt bei ca.  $450^{\circ}$ , der Zerfall des  $\text{HgO}$  bei  $630^{\circ}$  (Echols, Ch. N. 44. 189); über Bildung von  $\text{HgO}$  aus  $\text{K}$  enthaltendem  $\text{Hg}$  durch Erhitzen in einem Luftstrom vergl. oben bei Verhalten des  $\text{Hg}$  (Rosenfeld l. c.). Durch Zersetzung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Hg}$  bei langsamem Erhitzen, die T. darf dabei nicht bis zur Zerlegung des entstehenden rothen  $\text{HgO}$  gesteigert werden, Mercurius praecipitatus ruber. Durch Fällung eines gelösten  $\text{HgO}$ -Salzes mit Alkalien oder alkalischen Erden entsteht in Siedehitze rothes, in der Kälte gelbes  $\text{HgO}$ ; durch allmählichen Zusatz von  $\text{KOH}$  werden Oxychloride enthaltende Niederschläge, deren Farbe von Gelb bis Schwarz wechselt, erhalten; durch überschüssiges  $\text{KOH}$  werden dieselben in rothes  $\text{HgO}$  übergeführt. Das in Siedehitze gefällte ist in der Farbe dem auf trockenem Wege dargestellten fast gleich, auch krystallin. wie dieses (Debray, C. r. 94. 1222). Aus heisser  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit heisser  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. und Auswaschen des Niederschlages mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  wird rothes  $\text{HgO}$  erhalten, feurigrothes beim Zufügen von konz., siedender  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. zu siedender Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  (1:4), wobei anfangs eine grössere Menge von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , später nur tropfenweise zugesetzt wird, bis der anfangs dunkelbraune Niederschlag hochroth zu werden beginnt; nach dem Waschen mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  ist der Niederschlag  $\text{Cl}$ -frei, enthält jedoch  $\text{Ba}$ -Verbindungen (Bosetti, Ph. Z. 35. 471); bei der Fällung von siedender  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (1:4) mit  $\text{NaOH}$  unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels und Waschen mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht orangefarbenes  $\text{HgO}$  (Bosetti l. c.). Gelbes  $\text{HgO}$  entsteht bei der Fällung in der Kälte; die  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. soll verd. (1:20) angewendet werden; heiss bereitete, sodann abgekühlte Lsgn. von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  geben bei sofortigem Zusatz von viel heissem  $\text{H}_2\text{O}$  rothes, von kaltem dagegen gelbes  $\text{HgO}$  (Bosetti l. c.). Der gelbe, mit  $\text{KOH}$  gefällte Niederschlag soll trotz sorgfältigen Auswaschens immer noch ca. 1%  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KOH}$  enthalten (Siewert, A. 125. 226). Aus mehreren Oxychloriden entstehen mit  $\text{KOH}$  gelbe Fällungen, durch Eintropfen der bei  $15^{\circ}$  ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg.



in konz.  $K_2CO_3$ - oder  $Na_2CO_3$ -Lsgn. wird angeblich reines, gelbes  $HgO$  erhalten.

**Eigenschaften.** Auf trockenem Wege im Kleinen dargestelltes rothes  $HgO$  ist ein mattes, bräunlich-ziegelrothes Pulver, im Grossen bereitet krystallin., körnig, schuppig, lebhaft ziegelroth; kryst. rhombisch (Nordenskjöld, P. A. 114. 612), klinorhombisch (Descloizeaux, A. ch. [4] 20. 201), angeblich rhomboëdrisch (Saladin, J. Ch. méd. 7. 530). SG, 11,0 (Boullay), 11,074 (Herapath), 11,109 (Karsten), 11,29 bei  $4^\circ$  im Vakuum (Royer und Dumas), 11,136 bei  $3,9^\circ$  (Joule und Playfair); das käufliche  $HgO$  ist oft mit  $Hg$  verunreinigt (Vielhaber, A. P. [3] 27. 120; Jehn, Apoth.-Ztg. 4. 373). Manche Handelssorten zeigen beim Zerreiben orangefarbenen Ton, der plötzlich in hellgrün, dann schwarzgrau umschlägt; solches  $HgO$  ist in  $HCl$  nicht vollständig lösl., hinterlässt mehr oder weniger eines schwärzlichen Rückstandes, der  $Hg_2O$  neben metallisch  $Hg$  sein soll (Patein, J. Pharm. Chim. [5] 28. 390). Gelbes  $HgO$  ist ein pulveriger, amorpher Niederschlag (Pelouze, C. r. 16. 50), kein Hydrat (Proust; Wallace, Ch. Gaz. 1858. 345; Siewert l. c.), wie Schaffner (A. 51. 182) glaubte. Geschmack widrig, metallisch. Die Bildungswärme für  $(Hg, O) = 30670$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), für 1 Aeq.  $= 15500$  cal. (Berthelot l. c.). Heftiges Gift; 0,5% bringen eine in vollem Gange befindliche Gährung sofort zum Stillstand (Petit, C. r. 75. 881). In  $H_2O$  etwas lösl.; die Lsg. schmeckt metallisch, bedeckt sich an der Luft mit einem Häutchen von metallischem  $Hg$ , wird durch  $H_2S$  gebräunt, durch  $NH_3$  milchig getrübt (Guibourt, A. ch. 1. 422; Donovan, A. Phil. 14. 241, 321); in heissem  $H_2O$  löslicher als in kaltem (Anthon, Rep. 58. 305; Boudet, J. Ph. 24. 253); das auf trockenem wie nassem Wege dargestellte bedarf 20000 bis 30000 Thle.  $H_2O$  (Bineau, C. r. 41. 509); gelbes  $HgO$  löst sich beim längeren Stehen in 200000 Thln., mit  $H_2O$  gekocht und dann erkaltet in 125000 Thln. (Wallace, Ch. Gaz. 1858. 345); die Lsg. reagirt nicht auf Kurkuma (Fonberg, A. ch. [4] 1. 302), bläut Lackmus (Boudet l. c.), wirkt auf Lackmus erst auf Zusatz von  $NaCl$  (Bineau l. c.). In wässriger Lsg. von  $(NH_4)_2SO_4$  löst sich rothes  $HgO$  nur wenig, es scheidet sich ein basisches Sulfat ab, bevor noch Sättigung eingetreten; gelbes  $HgO$  löst sich reichlich; das basische Salz scheidet sich erst nach erfolgter Sättigung ab (Schmieder, J. pr. 75. 137).

$HgO$  schwärzt sich im Sonnenlichte oberflächlich unter Zerfall in  $Hg$  und  $O$  (Guibourt l. c.), in  $Hg_2O$  und  $O$  (Donovan l. c.); beim Erhitzen in evakuirten Glasröhren dissoziiert rothes  $HgO$ , die Spannung beträgt bei  $150^\circ$  2 mm, bleibt bei einstündigem Erhitzen auch bei  $240^\circ$  konstant, erreicht bei  $293^\circ$  2,5 mm, bei  $350^\circ$  8 mm, darüber hinaus wächst sie beständig, bei  $400^\circ$  und flüßstündigem Erhitzen beträgt sie 16 mm, bei  $560^\circ$  und  $7\frac{1}{2}$  Stunden Erhitzen bis 343 mm; ein Maximum tritt nicht ein (Myers, Ch. N. 27. 110); die von Myers gezogenen Schlüsse erklärt Debray (C. r. 77. 123) für ungerechtfertigt. Beim Glühen soll sich gelbes  $HgO$  früher verflüchtigen als rothes (Pelouze l. c.); in demselben Metallgemische erh., fangen beide gleichzeitig an,  $O$  zu entwickeln, ebenso hört beim Abkühlen

bei beiden Oxyden die Entwicklung zur gleichen Zeit, d. i. bei derselben T., auf, das gelbe entwickelt in Folge der feineren Vertheilung scheinbar mehr O; bei Anwendung von feingepulvertem, rothem HgO ist die Differenz gering (Gay-Lussac, C. r. 16. 309), die Menge des entwickelten O ist bei beiden Oxyden die gleiche (Millon, A. ch. [3] 18. 333). Beim Glühen verflüchtigt sich HgO unter vollständiger Zersetzung, beim Abkühlen tritt theilweise Rückbildung von rothem HgO ein.  $\text{H}_2\text{O}_2$  reducirt in alkalischer Lsg. zu  $\text{Hg}_2\text{O}$  (Martinon, Bl. [2] 43. 355); Cl bildet mit trockenem, rothem HgO weniger  $\text{Cl}_2\text{O}$  als mit gelbem in Folge der weniger feinen Vertheilung des ersteren; unter  $\text{H}_2\text{O}$  vertheilt, verhalten sich beide Oxyde gleich (Pelouze l. c.; Gay-Lussac l. c.); unter kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(\text{ClO}_3)_2$  (Braamcamp und S. Oliva l. c.), in Glühhitze  $\text{HgCl}_2$  und O, bei niedrigerer T.  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{HgCl}_2$ . KJ löst vollständig nach:  $\text{HgO} + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KOH}$  und  $\text{HgJ}_2 + \text{KJ} = \text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$  (Jehn, A. P. [3] 1. 97).  $\text{HJO}_3$  verändert rothes HgO weder in der Kälte noch beim Sieden; gelbes HgO gibt ein basisches Salz (Rammelsberg, P. A. 44. 570). S verpufft beim Erhitzen mit HgO heftig (Proust, Gilb. 25. 175);  $\text{SO}_2$  in wässriger Lsg. reducirt in Siedehitze zu Hg, daneben entsteht  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in der Kälte unter T.-Erhöhung  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , das durch überschüssige  $\text{SO}_2$  allmählich reducirt wird (Vogel, J. pr. 29. 273); es entsteht  $\text{Hg}_2\text{SO}_3$  (Rammelsberg, P. A. 67. 405), ein Gemenge von  $\text{Hg}_2\text{SO}_3$  und  $\text{HgSO}_4$  (St. Gilles, J. 1852. 415); sämtliche Angaben sind unrichtig (Divers und Shimidzu, Soc. 49. 533).  $\text{SeO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  verhalten sich wie  $\text{HJO}_3$  (Köhler, P. A. 89. 151).  $\text{NH}_3$  als trockenes Gas führt bei 40 bis 50° getrocknetes, gelbes HgO in  $\text{Hg}_2\text{N}_2$  (Hirzel, A. 84. 258), in  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2$  (Weil, P. A. 123. 358) über; bei 160 bis 180° getrocknetes Oxyd reagirt auch bei 150° nicht. P verpufft mit HgO gemischt durch Schlag; beim Kochen mit P und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen Quecksilberphosphid und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Pelletier).  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reducirt zu Hg neben entstehender  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Braamcamp und S. Oliva l. c.); Sb zersetzt beim Erhitzen unter Feuererscheinung, Sn verhält sich ebenso (Gay-Lussac und Thénard),  $\text{SnCl}_2$  in wässriger Lsg. reducirt zu Hg, daneben entsteht ein basisches  $\text{SnCl}_2$ -Salz (Vogel, Kastn. 23. 80); K und Na zersetzen beim S. unter Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard), Zn wirkt beim Erhitzen ebenso.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{FeO}$ -Salze reduciren zu  $\text{Hg}_2\text{O}$  (Duflos, Schw. 65. 115),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gibt mit rothem HgO gekocht  $4\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ , mit gelbem  $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$  (Millon, A. ch. [3] 18. 349); Oxalsäure verändert beim Kochen rothes HgO nicht, gelbes HgO geht in weisses  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  über (Millon l. c.); Zuckerslg. reducirt beim Kochen zu  $\text{Hg}_2\text{O}$  (Vogel l. c.).

Quecksilberoxydsalze, Mercurisalze. Durch Lösen von Hg in heisser, überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser werden Sulfat, Nitrat und Chlorid, die anderen Salze durch Lösen von HgO in den Säuren oder aus einem der genannten Salze durch Doppelzersetzung erhalten. Die normalen Salze ungefärbter Säuren sind weiss, farblos, die basischen Salze meistens gelb, auch weiss, sie schmecken unangenehm metallisch, sind sehr giftig, röthen Lackmus;  $\text{HgCl}_2$  röthet nur schwach, seine Doppelsalze nicht. Ueber Löslichkeit der Salze vergl. bei Nachweis. Heisses  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt neutrales Sulfat und Nitrat in lösl. saure und



unlös. basische Salze. Gegen Reduktionsmittel verhalten sich HgO-Salze wie Hg<sub>2</sub>O-Salze, in der Regel entstehen zuerst Hg<sub>2</sub>O-Verbindungen, mit einem Ueberschuss metallisches Hg; so wirken SO<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, Sb, Bi, Sn, SnCl<sub>2</sub>, Zn, Cd, Pb, Cu, FeSO<sub>4</sub>, auch die bei Hg<sub>2</sub>O genannten organischen Substanzen.

Nachweis. H<sub>2</sub>S oder Alkalihydrosulfide im Ueberschusse fällen amorphes, schwarzes HgS, das unlös. in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, lös. in KOH bei Gegenwart von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, indem aus diesen K<sub>2</sub>S entsteht, ebenso lös. in Na<sub>2</sub>S ist, unlös. in KSH; mit Alkalisulfid, auch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> geht HgS in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in kryst., rothes HgS, Zinnober, über, unlös. in HNO<sub>3</sub>, in Königswasser als HgCl<sub>2</sub> lös.; unzureichende Mengen von H<sub>2</sub>S oder Sulfiden fällen Verbindungen von HgS mit dem betreffenden Salze als weisse Niederschläge (Rose, P. A. 13. 59). Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fällt einen weissen, im Ueberschuss lös. Niederschlag, bei Vermeidung eines Ueberschusses wird der weisse Niederschlag rasch beim Erwärmen, allmählich in der Kälte zu schwarzem HgS. HCl und Chloride, ebenso HBr und Bromide fällen nicht, HJ und Jodide fällen anfangs blassrothes, dann scharlachrothes HgJ<sub>2</sub> lös., im Ueberschusse von HgO-Salz, wie von KJ; NH<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällen Mercuriammoniumverbindungen (vergl. dort), Alkalien zuerst basische Salze, bei Ueberschuss in der Kälte gelbes, in der Siedehitze rothes HgO, neutrale Alkalikarbonate, ebenso saure, fällen basische HgO-Salze, BaCO<sub>3</sub> zersetzt wohl HgSO<sub>4</sub> und Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nicht HgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> fällt aus Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in NaCl lös., weisses Hg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HgSO<sub>4</sub> wird nicht, HgCl<sub>2</sub> erst beim Erhitzen roth gefällt. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fällen einen gelbrothen, in HCl und HNO<sub>3</sub> lös. Niederschlag, HgCl<sub>2</sub> wird durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nicht gefällt; Oxalsäure und saure Oxalate fällen HgO-Salze, mit Ausnahme von HgCl<sub>2</sub>, weiss, unlös. in HNO<sub>3</sub>. KCN fällt nicht, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> fällt einen weissen, zersetzlichen Niederschlag, K<sub>6</sub>Fe<sub>3</sub>(CN)<sub>12</sub> fällt nicht. Die in H<sub>2</sub>O unlös. HgO-Salze lösen sich fast alle in HCl oder HNO<sub>3</sub>, einige auch in NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl.

Anwendung. In Salbenform zu therapeutischen Zwecken; vielfach in der Analyse, zur Darstellung von HgO-Verbindungen.

Das von Kane (A. ch. 72. 215) aus HgCl<sub>2</sub> und überschüssigem KOH angeblich dargestellte Hg(OH)<sub>2</sub> existirt nicht, ist nichts Anderes als HgO (Rammelsberg, A. B. 1888. 173).

## Quecksilber und Chlor.

### Quecksilberchlorür.

Mercurius dulcis, Kalomel.

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; MG. 470,34; 100 Thle. enthalten 84,96 Hg, 15,04 Cl.

Geschichtliches. Die ersten Vorschriften zur Bereitung aus HgCl<sub>2</sub> rühren von Oswald Croll und Beguin (beide 1608 veröffent-

licht) her; die Darstellung aus Hg, NaCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von Le Mort 1696. War unter dem Namen *Draco mitigatus*, *Manna metallorum*, *Mercurius dulcis* (besonders von Sylvius de le Boë gebraucht), *Aquila alba* bekannt; die unpassende Bezeichnung *Kalomel*, d. i. schön schwarz, kam in der zweiten Hälfte des 18. Jahrh. in Gebrauch (Kopp, Gesch. 4. 192).

Vorkommen. Natürlich als Quecksilberhornerz.

Bildung. Durch direkte Vereinigung von Cl mit überschüssigem Hg, bei gewöhnlicher T. als ein graues Gemenge von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und Hg; siedendes Hg verbrennt im Cl-Gas mit gelbrother Flamme zu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$ . Beim Leiten eines elektrischen Stromes durch Hg in Berührung mit HCl-Gas neben freiem H; HCl-Gas allein ist bei  $200^\circ$  ohne Wirkung (Berthelot, A. ch. [3] 46. 492), HCl-Gas mit Luft gemischt bildet beim Schütteln mit Hg reichlich  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Berthelot, C. r. 91. 871). Aus wässriger, rascher aus mit HCl versetzter Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und Hg bilden sich  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{FeCl}_2$  (Schaffhäutl, A. 43. 25). Aus  $\text{Hg}_2\text{O}$  und HCl, aus  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzen durch HCl oder lösl. Chloride; aus konz., schwach saurer Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  durch Einleiten von Cl und Trennen des gleichzeitig entstehenden  $\text{HgCl}_2$  durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Sievers, B. 21. 647). Durch Reduktion von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{SO}_2$  (Vogel, J. pr. 29. 273), mit  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (Rose, P. A. 51. 117), mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  aus  $\text{FeSO}_4$  und NaOH (Hempel, A. 107. 97), mit  $\text{C}_2\text{HKO}_4$  (Millon, A. ch. [3] 18. 391). Beim Erhitzen von  $\text{HgCl}_2$  mit Hg.

Zur Darstellung auf trockenem Wege werden  $\text{HgCl}_2$  und Hg unter Alk. oder  $\text{H}_2\text{O}$  verrieben, dann allmählich bis zum Sublimiren erh.; dabei erfolgt die Bildung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  der Hauptsache nach schon beim Verreiben. Das Gemenge soll vor der Sublimation nochmals verrieben werden (Trautwein, Rep. 11. 72; 12. 155). Nach Lunge (Die columbische Weltausstellung in Chicago, Z. angew. Ch. 1894. 37) wird in Japan durch mässiges Erhitzen von Hg mit einer aus der Provinz Isé stammenden Erde, einer Art Lehm oder Bolus, und mit Salzmutterlauge durchtränktem NaCl in eisernen Töpfen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , japanisch Keifun, fabrikmässig gewonnen; die Wirkung beruht auf dem Freiwerden von HCl aus dem in der Salzlauge vorhandenen  $\text{MgCl}_2$  bei gleichzeitigem Zutritt des Luft-O; die Mitsuchi genannte Erde besteht nach Divers (Ch. Soc. Ind. 13. 108) aus einem durch einen glimmerhaltigen Thon zusammengehaltenen Aggregate von Sandkörnern, ist frei von CaO und besonders durch ihre Porosität zu dieser Fabrikation geeignet; die Bildung des  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erfolgt erst in den oberen Theilen der Töpfe, das  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ist kein Sublimationsprodukt. — Durch Sublimation von  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und NaCl oder eines Gemenges von  $\text{HgSO}_4$ , Hg und NaCl (Planche, A. ch. 66. 168). — Durch Sublimation von Hg, NaCl,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach:  $2\text{Hg} + 2\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; im übergelassenen  $\text{H}_2\text{O}$  ist etwas  $\text{HgCl}_2$  enthalten (Geiger, Berl. Jahrb. 1819. 355). — Durch Sublimation von Hg, NaCl und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Schaffhäutl l. c.); dabei ist auch das basische Sulfat anwendbar, im Sublimat findet sich etwas  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (Schaffhäutl). — Durch Abkühlen der  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Dämpfe mit



viel Luft, ebenso durch Mischen mit Wasserdampf (Jewel und Henry, J. Ph. 8. 545; Calvert, J. Ph. [3] 3. 121; Soubeiran, J. Ph. 29. 502; Mohr, Comment. z. preuss. Pharm.), kondensirt es sich als feines Pulver, bei langsamer Abkühlung als dichtes, faseriges Sublimat; durch Waschen mit kaltem  $H_2O$  wird es von etwaigem  $HgCl_2$  befreit. — Auf nassem Wege durch Fällung einer verd.  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. mit NaCl und Auswaschen des Niederschlages mit kaltem  $H_2O$  als sehr feines Pulver (Scheele); Verunreinigung mit  $Hg_2(NO_3)_2$ , auch  $Hg(NO_3)_2$  (Mialhe, J. Ph. 22. 586, auch Buchner u. A.) kann durch starkes Verdünnen der  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg., Anwendung von NaCl im Ueberschuss und Erwärmen des Niederschlages mit der Flüss. vermieden werden, auch durch Zusatz von etwas  $HNO_3$  zur  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. (Sefström; Geiger l. c.; Trautwein l. c.), durch Zusatz von etwas HCl zur NaCl-Lsg. (Chenevix). Das mit NaCl gefällte  $Hg_2Cl_2$  enthält durch Waschen mit  $H_2O$  nicht entfernbare NaCl (Dumas), ist etwas löslicher als sublimirtes; es enthält nur Spuren von NaCl, seine Löslichkeit ist nicht grösser als die von sublimirtem (Mialhe l. c.). Durch Fällung mit  $NH_4Cl$  (Martius, A. 9. 177) und langes Waschen wird ein von  $NH_4Cl$  freies Präparat erhalten (Fleischmann, Rep. 79. 209); Otto (Lehrb. 1860. 3. 751) widerräth die Anwendung von  $NH_4Cl$ . Bei Fällung von konz.  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. mit HCl (Guibourt, J. Ph. 15. 315) darf nicht erw. werden; verd. Lsg. ist vorzuziehen (Gmelin). — Durch Einleiten von  $SO_2$  in bei ca.  $50^\circ$  ges. Lsg. von  $HgCl_2$ , Digeriren der Flüss. mit dem Niederschlag durch einige Zeit, Filtriren und Waschen desselben mit  $H_2O$  (Wöhler, A. 90. 124); die Reduktion ist nur bei grossem Ueberschusse von  $SO_2$  und wiederholtem Kochen vollständig (Vogel, J. pr. 29. 273); aus verd.  $HgCl_2$ -Lsg. (1:80) wird bei  $70$  bis  $80^\circ$  und längerer Digestion fast die theoretische Menge erhalten (Sartorius, A. 96. 335; auch Stein, J. 1857. 249); auch durch Einleiten von  $SO_2$  in alkoholische Lsg. von  $HgCl_2$  (Wagner, D. 176. 139). Aus ges.  $HgCl_2$ -Lsg. wird bei mehr als  $75^\circ$  (darunter findet keine Reaktion statt) nur etwa die Hälfte der theoretischen Menge erhalten (Zinkeisen, Zeitschr. Pharm. 1855. 8; Muck, Ph. Vierteljahrshr. 4. 373).

Eigenschaften. Natürliches wie künstliches kryst. quadratisch; über Krystallformen vergl. Hessenberg (J. 1854. 869), Brooke (A. Phil. 22. 285), Schabus (A. W. 9. 2. Abth. 389); das sublimirte  $Hg_2Cl_2$  ist gewöhnlich eine faserige Masse, das japanische  $Hg_2Cl_2$  ist viel voluminöser (Lunge l. c.), viermal so voluminös (Divers l. c.) als das nach europäischen Verfahren gewonnene, dabei frei von  $Hg$ ,  $HgCl_2$  und anderen Verunreinigungen (Divers l. c.), lässt sich viel besser dispensiren als das europäische (Lunge l. c.); das gefällte ist ein weisses, schweres Pulver, das nach Wöhler dargestellte besteht aus mikroskopischen Nadeln. SG. des natürlichen 6,482 (Haidinger), des künstlichen 6,56 (Schiff), 6,992 (Karsten), 7,410 (Boullay). Bei jedesmaligem Erhitzen wird es gelb; verdampft nicht bei gewöhnlicher T. (Faraday, P. A. 19. 552), wohl aber in Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen. D. 8,35 (Mitscherlich, P. A. 29. 193), 8,21 bei  $440^\circ$  (Deville und Troost, C. r. 45. 821), 8,01 und 8,30 nach dem V. Meyer'schen Verfahren (Fileti, G. 11. 341); nach Odling (Soc. [2]



2. 211) tritt beim Vergasen Dissoziation ein, die durch Amalgamirung von Au-Blättchen nachweisbar ist; diese findet nicht statt (Debray, C. r. 66. 1339), nur theilweise (Debray, C. r. 83. 330); beim Sublimiren von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  beim Sied. des Hg werden  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und Hg erhalten (Erlenmeyer, A. 131. 124). Geruch- und geschmacklos, in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch HCl (Ditte, A. ch. [5] 22. 551) äusserst wösl., die Löslichkeit wächst mit der Zeit (wohl durch Bildung von  $\text{HgCl}_2$ , vergl. bei Verhalten), die sogen. Periode der beschleunigten Löslichkeit tritt um so eher ein, je verdünnter die HCl ist, sie wächst auf Zusatz einer Ag-Lösung und dadurch bedingte Bildung von AgCl (Ruyssen und Varenne, C. r. 92. 524, 1161, 1459). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}^2, \text{Cl}^2) = 82550$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), für 1 Aeq. = 40900 cal. (Berthelot l. c.), für  $(\text{Hg}^2\text{O}, \text{H}^2\text{Cl}^2 \text{ Gas}) = 64710$  cal. (Thomsen l. c.); die Verdrängungswärme bei der Bildung aus  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  durch Cl = 4200 cal. (Berthelot l. c.), für die Bildung nach  $(\text{Hg}^2\text{N}^2\text{O}^6\text{Aq}, \text{K}^2\text{Cl}^2\text{Aq}) = 24320$  cal. (Thomsen l. c.); die Zersetzungswärme beim Zerfalle in  $\text{HgCl}_2$  (fest) + Hg (flüss.) = -19000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 23. 85). Beeinträchtigt nicht die Wirkung des Pankreasextraktes, verhindert aber das Eintreten von Fäulnisprozessen, verhindert die Buttersäuregährung und die Entwicklung von Mikroorganismen in Nährflüss. (Wassilieff, Z. physiol. Ch. 6. 112).

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  färbt sich am Lichte dunkler, nach Gmelin vielleicht in Folge Bildung eines Subchlorürs; dieses existirt nicht, vergl. beim Verhalten zu  $\text{SO}_2$ .  $\text{O}_2$  führt in  $\text{HgCl}_2$  und ein rothes Oxychlorid über (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186).  $\text{H}_2\text{O}$  in Siedehitze oder als Dampf zersetzt  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in geringem Masse in Hg oder eine graue Verbindung von Hg und  $\text{HgCl}_2$ , und in Lsg. gehendes  $\text{HgCl}_2$ ; beim Ueberleiten von Wasserdampf scheidet sich aus dem kondensirten  $\text{H}_2\text{O}$  sehr zartes  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ab, in Lsg. findet sich  $\text{HgCl}_2$  (Righini, J. Ch. méd. 18. 190). Die bei der Sublimation von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  eintretende Bildung von  $\text{HgCl}_2$  scheint durch den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt bedingt oder wenigstens begünstigt zu werden (Gmelin); bei längerem Kochen mit frischen, grossen Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt die Menge von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  fort ab, es färbt sich grau, das  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt  $\text{HgCl}_2$  auf; der graue Rückstand ist ein Oxychlorür (Donovan und Gruner, Berl. Jahrb. 1820. 488), unverändertes  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , das bei fortgesetztem Kochen ganz verschwindet (Guibourt, J. Ph. 15. 321); die Lsg. enthält  $\text{HgCl}_2$  (Gruner; Simon, Rep. 52. 145), Oxychlorid (Guibourt),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  (Vogel, Schw. 33. 291); die Bildung von  $\text{HgCl}_2$  erfolgt durch  $\text{H}_2\text{O}$  von Körper-T. nur langsam, rascher bei Gegenwart von NaCl, Zucker, Citronensäure; sie ist in niedriger T. lange nicht so merklich als in höherer (Hoglan, Ch. N. 42. 178), sie erfolgt durch  $\text{H}_2\text{O}$ , auch Alk. schon bei 40 bis 50° (Berthé, C. r. 43. 162). HCl zur Flüss. kondensirt, wirkt nicht ein, kochende HCl-Lsg. zersetzt rasch in Hg und sich lösendes  $\text{HgCl}_2$  (Proust; Boullay, A. ch. 34. 343), HCl-haltiges  $\text{H}_2\text{O}$  löst bei Luftzutritt vollständig ohne Abscheidung von Hg als  $\text{HgCl}_2$  (Guibourt, J. Ch. méd. 2. 274); bei Luftabschluss wird weniger als bei Luftzutritt gelöst (Mialhe l. c.). Kochende Lsgn. der Chloride von K, Na zersetzen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  theilweise in Hg und sich lösendes  $\text{HgCl}_2$  (Pettenkofer, Rep. 3. 31; Hennel, Soc. 18. 295); vollständige Zerlegung erfolgt erst nach zehnmaligem Kochen mit jedesmal dem gleichen Gewicht NaCl in wässriger



Lsg. (Hennel l. c.); Lsgn. von KCl und NaCl nehmen schon bei gewöhnlicher und bei Körper-T. etwas  $\text{HgCl}_2$  auf (Mialhe l. c.; vergl. auch Laroque, J. Ph. [3] 4. 9); bei der Sublimation mit NaCl findet keine Zersetzung statt (Pettenkofer l. c.); die Lsgn. von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  lösen höchstens Spuren von  $\text{HgCl}_2$  (Pettenkofer), nachweisbare Mengen (Mialhe), Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  löst gleichfalls etwas  $\text{HgCl}_2$  (Larocque l. c.). J zersetzt beim Zusammenreiben unter  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  (Planche und Soubeiran, J. Ph. 12. 651); beim Kochen mit überschüssigem J und viel  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich  $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgJ}_2$  (Riegel, J. Ph. 10. 8), die davon abgegossene Flüss. enthält  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  und HCl (Selmi, L'Institut. 1844. Nr. 523). Jodide der Alkalien, des Mg, Zn, Fe bilden  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und die betreffenden Chloride (Labouré, J. Ph. 4. 329). S gibt beim Erhitzen Zinnober und  $\text{HgCl}_2$ , bei mehr S bilden sich Zinnober und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Sulfide zersetzen in  $\text{HgS}$  und die betreffenden Chloride.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt nicht  $\text{Hg}_2\text{S}$ , wie Rose (P. A. 33. 241) angegeben, sondern ein Theil Hg fällt als solches, der Rest geht als Doppelsalz in Lsg. (Schnauss, A. P. [3] 6. 411).  $\text{SO}_2$  färbt in kalter, wässriger Lsg. grau, in Siedehitze unter Entzug von Cl grauschwarz; vermuthlich ein Subchlorür (Vogel, Kastn. 23. 78), es entsteht kein Subchlorür, in der Lsg. sind nur Spuren von HCl (Divers und Shimidzu, Soc. 49. 533). Sulfite der Alkalien scheiden Hg ab, in Lsg. gehen  $\text{HgO}$ -Doppelsalze (Péan de Saint Gilles, A. ch. [3] 36. 80).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist in der Kälte ohne Wirkung; beim Kochen bilden sich  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , das zum Theil sublimirt, und  $\text{HgSO}_4$  (Vogel l. c.).  $\text{NH}_3$  färbt schwarz unter Bildung von  $(\text{NH}_2 \cdot \text{Hg}_2)\text{Cl}$  resp.  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Hg}_2$  (vergl. bei Mercuroammoniumchlorid) (Kane, A. ch. 72. 215); die Lsg. enthält etwas Hg (Buchner, Rep. 53. 70).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zersetzt beim Kochen in Hg und  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Pettenkofer, Rep. 3. 31; Pfaff, Schw. 45. 100; Hennel, Soc. 18. 295); schon bei gewöhnlicher T., reichlicher bei 40 bis 50° wird  $\text{HgCl}_2$  gelöst, durch konz. Lsgn. mehr als durch verd., bei Luftzutritt schneller als bei Luftabschluss (Mialhe, J. Ph. 26. 108; A. ch. [3] 5. 169; Larocque, J. Ph. [3] 4. 9; Simon, Rep. 52. 145). Martius (A. 9. 197) und Lepage (J. Ch. méd. 18. 606) bestreiten die Einwirkung von verd., kalter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., auch die bei 38 bis 60°; nur beim Sublimiren von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erfolgt die Zersetzung.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  färbt grau, löst alles bis auf wenig Hg (Wittstein). P-Dampf zersetzt zu Quecksilberphosphid und  $\text{PCl}_3$  (Davy),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  zu  $\text{HgS}$  und  $\text{SbCl}_3$  (Vogel, Schw. 33. 291; Geiger, Mag. Pharm. 29. 240). HCN scheidet Hg ab,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und HCl gehen in Lsg. (Scheele, Opusc. 2. 151); es bleibt zum Theil unzersetztes  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zurück (Buchner, Rep. 9. 303); die Reaktion ist viel komplizirter (Soubeiran, J. Ph. 15. 523; Deschamps, J. Ph. 25. 22), es bilden sich auch  $\text{NH}_3$  (Deschamps l. c.),  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (Mialhe); es entsteht nur  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , kein  $\text{HgCl}_2$  (Vitali, L'Orosi 15. 186).  $\text{SnCl}_2$  reduzirt bei gewöhnlicher T. allmählich, beim Kochen rasch zu Hg (Vogel l. c.). Feste Alkalien zersetzen beim Erhitzen in Hg, O und Alkalichlorid; durch wässrige Lsgn. wird  $\text{Hg}_2\text{O}$  abgeschieden.  $\text{MgCO}_3$  wirkt unter kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nicht, beim Kochen entweicht  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  gehen in Lsg. (Buchner, Rep. 3. 31; 4. 289); die Karbonate von Ca, Sr, Ba wirken ähnlich, aber schwächer (Vogel, Rep. Pharm. [3] 1. 34). Schwermetalle scheiden auf trockenem wie nassem Wege

unter Entzug von Cl das Hg ab (vergl. Vogel, J. pr. 8. 107); reines  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  greift blankes Fe nicht an, bei Spuren von  $\text{HgCl}_2$  wird Fe tief-schwarz (Bennewyn, A. P. [2] 121. 52). Mit  $\text{AgCl}$  bei Gegenwart von  $\text{NH}_3$  setzt sich  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  derart um, dass Anfangs  $\text{AgCl}$  in Lsg. geht, durch das aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_3$  neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstehende metallische Hg weiterhin theilweise als metallisches Ag abgeschieden wird (Antony und Turi, G. 23. [2] 231). Zucker wirkt auf trockenes  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nicht ein, bei mangelnder Sorgfalt (welcher?) tritt Bildung von etwas  $\text{HgCl}_2$  neben Hg ein (Langbeck, Pharm. J. Trans. [3] 9. 46).

Anwendung. In der Feuerwerkerei, Porzellanmalerei und als Arzneimittel.

**Verbindungen des  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .**  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_3$  entsteht bei der Absorption von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen durch  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  als durchscheinende Masse (Rose, P. A. 44. 325).

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SnCl}_2$ , von Capitaine (J. Ph. 25. 525, 566) als Chlorhyposulfit mercureux bezeichnet, bildet sich beim sehr gelinden Erhitzen von 94 Thln.  $\text{HgCl}_2$  mit 6 Thln. S; von mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zum Teige angemachtem  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  unter zuerst erfolgreicher Verflüchtigung des überschüssigen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; beim Erhitzen von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{As}_2\text{S}_5$  in der Retorte, wobei zuerst  $\text{AsCl}_3$  übergeht, dann  $\text{Hg}_2\text{SnCl}_4$  sublimirt, nach:  $7\text{HgCl}_2 + \text{As}_2\text{S}_5 = 2\text{Hg}_2\text{SnCl}_4 + 3\text{HgS} + 2\text{AsCl}_3$ . Blassgelbe, rektanguläre Säulen und Nadeln, die in höherer T. schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind; D. ist wegen theilweisen Zerfalles in  $\text{HgCl}_2$  und S (Gilpin, Am. 14. 182) nicht bestimmbar; wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  sofort unter Abscheidung von S zersetzt (Capitaine l. c.).

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SnCl}_2$  wird erhalten beim Erhitzen eines aus 3 Thln. Sn und 1 Thl. Hg durch Zusammenschmelzen dargestellten Amalgams mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  auf ca.  $250^\circ$ , Trennen der entstehenden grauen, schaumigen Masse vom ausgeschiedenen Hg und vorsichtige Sublimation derselben; dabei entweicht  $\text{SnCl}_4$ , der Rückstand besteht aus  $\text{SnCl}_2$  und Hg. Kleine, weisse, dendritische Kryst., die beim Erhitzen zum Theil unzersetzt, zum Theil als Hg,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  flüchtig sind, mit  $\text{H}_2\text{O}$  durch das freiwerdende  $\text{SnCl}_2$  unter Abscheidung von Hg zersetzt werden. Selbst nach kurzem Kochen bleibt etwas  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  unzersetzt (Capitaine, J. Ph. 25. 549).

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AgCl}$ . Durch Einwirkung von festem  $\text{HgCl}_2$  auf reduziertes Ag entsteht bei Gegenwart von wenig  $\text{H}_2\text{O}$  nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, ein Gemenge von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{AgCl}$ , sondern eine wahre Verbindung. Durch Schlämmen von unverändertem  $\text{HgCl}_2$  und Ag befreit, ein weisser Körper; SG. 6,495.  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt die Substanz nicht, die beiden Chloride können dadurch nicht getrennt werden; konz.  $\text{HCl}$  zerlegt sie beim Erhitzen nach:  $\text{Hg}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2 + 2\text{AgCl}$ ;  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerlegen sie nach:  $\text{Hg}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4 = \text{Hg} + \text{Ag} + 2\text{HgCl}_2 + 2\text{AgCl}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wirkt wie  $\text{KCl}$ ;  $\text{NaSO}_3$  zersetzt nach:  $\text{Hg}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4 + 7\text{Na}_2\text{SO}_3 + x\text{Na}_2\text{SO}_5 = \text{Hg} + \text{Ag} + 3\text{HgNa}_2(\text{SO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_3 + 8\text{NaCl}$ , die Reduktion ist total verschieden von derjenigen mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{AgCl}$ ;  $\text{NH}_3$  führt die Substanz in ein schwarzes Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{AgCl}$  und  $\text{NH}_2\text{HgAgCl}$  über, in denen das Mercurquecksilber einwerthig angenommen wird;  $\text{KCN}$  zerlegt sie nach:



$\text{Hg}_3\text{Ag}_3\text{Cl}_6 + 8\text{KCN} = \text{Hg} + \text{Ag} + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{AgK}(\text{CN})_2 + 6\text{KCl}$ ;  
 $\text{NaOH}$  schwärzt in 2%iger Lsg. unter Bildung von  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{AgCl}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entzieht auch aus dem  $\text{AgCl}$  das  $\text{Cl}$ , hinterlässt einen Rückstand, aus dem verd.  $\text{HNO}_3$   $\text{Hg}$  und  $\text{Ag}$  löst; Ferrooxalat reduziert zu  $\text{Hg}$  und  $\text{Ag}$  (Chapman Jones, Ch. Soc. Ind. 12. 983).

### Quecksilberchlorid.

Aetzsublimat, Sublimat, Mercurius sublimatus corrosivus.

$\text{MgCl}_2$ ; MG. 270,54; 100 Thle. enthalten 73,85  $\text{Hg}$ , 26,15  $\text{Cl}$ .

Geschichtliches. Von Geber bereits dargestellt, war es zu Basilius Valentinus' Zeiten schon Handelswaare; die Darstellung aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$  und calcinirtem Vitriol beschrieb Lemery in seinem Cours de chymie 1675, die aus  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  Kunkel 1716, die auf nassem Wege Monnet 1771 (Kopp, Gesch. 4. 189).

Vorkommen. Auf Ternate, Molukken, als Mineral, unmöglich als Kunstprodukt gefunden (Frenzl, Min. Mitth. 1877. 305 nach A. B. Meier).

Bildung. Beim Verbrennen von  $\text{Hg}$  in  $\text{Cl}$ -Gas. — Aus  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , auch anderen  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Verbindungen durch die Lsgn. von Chloriden; dabei entstehen aus 100 Thln. der  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Verbindung mit 100 Thln.  $\text{NaCl}$  und 1667 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  binnen 24 Stunden aus:  $\text{Hg}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$  1,8 Thle., bei  $40^\circ$  3,2 Thle., aus  $\text{HgO}$  bei  $15^\circ$  7,8 Thle., bei  $40^\circ$  25,7 Thle., aus  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  bei  $15^\circ$  1 Thl., bei  $40^\circ$  2,5 Thle., aus  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  bei  $15^\circ$  und  $40^\circ$  0,8 Thle., aus  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  bei  $15^\circ$  0,7 Thle., bei  $40^\circ$  2,2 Thle., aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  bei  $15^\circ$  1,2 Thle., bei  $40^\circ$  2,3 Thle., aus Mercurius solubilis bei  $15^\circ$  2,3 Thle., bei  $40^\circ$  3,7 Thle., aus  $\text{HgO}$ -Acetat bei  $15^\circ$  0,7 Thle., bei  $40^\circ$  1,3 Thle., aus Tartrat bei  $15^\circ$  1,3 Thle., bei  $40^\circ$  1,8 Thle.  $\text{HgCl}_2$  (Mialhe, A. ch. [3] 5. 176); bildet sich auch aus metallischem  $\text{Hg}$  beim Stehen mit Lsgn. von  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Mialhe, J. Ph. 27. 630). Bei der Einwirkung von  $\text{NaOCl}$  auf  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in siedender saurer Lsg. (Fairley, Rep. Br. Assoc. 1875. [2] 42), von  $\text{Cl}$  auf  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (SG. 1,197) bis zur Sättigung (Sievers, B. 21. 647). Aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  bei Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  und Rohrzucker; nicht in Mischungen von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit Rohr- oder Milchsucker bei Gegenwart von  $\text{MgO}$  (Magnesia usta) oder  $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ ; beim Digeriren von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{MgO}$ ;  $\text{HCl}$  wirkt auf die Bildung nicht begünstigend (Vulpius, N. J. Pharm. 36. 19; A. P. [3] 14. 347). Bildet sich nach Einstäubungen von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ins Auge spontan und ist im Harn nachweisbar (Kämmerer, N. Rep. Pharm. 23. 410). — Beim Erhitzen von  $\text{HgO}$  in wässrigen Chloridlsgn. (Berzelius; Mialhe l. c.; Fonberg, A. ch. [4] 1. 300); in warmer  $\text{NaCl}$ -Lsg., die von frei gewordenem  $\text{NaOH}$  alkalische Reaktion annimmt (Mialhe, Dranty, J. Ch. méd. 12. 651; Voit, A. 104. 341); in konz., kochender  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. unter Abscheidung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Hochstetter, J. pr. 27. 373); besonders reichlich beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Lsgn. von Erdalkali-

chloriden (Fonberg l. c.; Malsens, A. ch. [3] 26. 220); beim Kochen mit  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. unter Abscheidung von  $\text{Mg(OH)}_2$  (Berzelius, Jahrb. 21. 142); ebenso durch Zersetzung der Lsgn. von  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  (Rose, P. A. 107. 298).

**Darstellung.** Durch Sublimiren gleicher Theile von trockenem  $\text{HgSO}_4$  und scharf getrocknetem  $\text{NaCl}$  (Kunkel); beim Sublimiren in einer Atm. von  $\text{HCl}$  ist es frei von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Fleck, J. pr. 99. 247). Durch Sublimiren eines innigen Gemisches von  $\text{Hg}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  und calcinirtem  $\text{FeSO}_4$  nach:  $\text{Hg} + 2\text{NaCl} + 2\text{KNO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 = \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , oder eines Gemenges von  $\text{Hg}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach:  $\text{Hg} + 2\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Geiger, Berl. Jahrb. 1820. 346). Durch Lösen von  $\text{Hg}$  in Königswasser, von  $\text{HgO}$  in  $\text{HCl}$ , durch Erwärmen einer Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit überschüssiger  $\text{HCl}$  bis zur Lsg. des zuerst ausfallenden  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nach:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HCl} = 2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ , und Krystallisation der Lsgn.

**Eigenschaften.** Farblose Kryst., rhombisch (Mitscherlich, P. A. 28. 118; Hjortdahl, C. r. 88. 584); durch Sublimation in durchscheinenden Kuchen von grobkörnigem Bruche. Von scharfem, metallischem Geschmack. SG. 5,320 (Schiff), 5,402 (Karsten), 5,420 (Boullay), 5,448 (Schröder, A. 173. 251). Schmilzt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; kann unter vermindertem Druck, ohne zu schmelzen, über den gewöhnlichen S. erhitzt werden (Carnelley, Ch. N. 45. 39); siedet und verdampft etwas leichter als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; die kritische T. ist  $200^\circ$  bei 20 mm,  $240^\circ$  bei 130 mm,  $265^\circ$  bei 250 mm,  $270^\circ$  bei 370 mm, die Tension beim S. beträgt 420 mm (Richter, B. 1886. 1057, 1938); ist schon bei gewöhnlicher T. etwas flüchtig (Faraday), bei gewöhnlicher T. weder in fester Form, noch aus konz. Lsg. flüchtig (Riegel, A. P. [2] 61. 294). D. 9,8 (Mitscherlich). Ueber das Emissionsspectrum vergl. Peirce (P. A. [2] 6. 597). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}, \text{Cl}^2) = 63160$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), für 1 Aeq. = 31400 cal. (Berthelot l. c.), für  $(\text{HgO}, 2\text{HCl Aq}) = 18920$  cal. (Thomsen), für 1 Aeq. = 9450 cal. (Berthelot l. c.); durch Fällung von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{KOH}$ , nicht durch Sättigung bestimmt, für 1 Aeq. bei  $15^\circ$  9500 cal., bei  $5^\circ$  10100 cal., für festes  $\text{HgCl}_2$  11000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231), für  $(\text{HgO}, \text{H}^2\text{Cl}^2\text{-Gas}) = 56840$  cal., für  $(\text{Hg}^2\text{Cl}^2, \text{Cl}^2) = 43770$  cal. (Thomsen l. c.), die Verdrängungswärme bei der Bildung aus  $\text{HgBr}_2$  durch  $\text{Cl} = 2300$  cal. (Berthelot). Ueber elektrisches Leitungsvermögen vergl. Grotrian (P. A. [2] 18. 177), Clark (Ch. N. 51. 261). Lösl. in 18,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14^\circ$ , 2 bis 3 Thln. von  $100^\circ$  (Davy); 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $0^\circ$  lösen 4,3 Thle. (Mulder), von  $0^\circ$  5,73 Thle., von  $10^\circ$  6,57 Thle., von  $20^\circ$  7,39 Thle., von  $30^\circ$  8,43 Thle., von  $40^\circ$  9,62 Thle., von  $50^\circ$  11,34 Thle., von  $60^\circ$  13,86 Thle., von  $70^\circ$  17,29 Thle., von  $80^\circ$  24,30 Thle., von  $90^\circ$  37,05 Thle., von  $100^\circ$  53,96 Thle. (Poggiale, A. ch. [3] 8. 463). Die Lösungswärme = -3300 cal. (Thomsen l. c.), für 1 Aeq. = -1520 cal. (Berthelot, C. r. 77. 24). Die Lsg. röthet Lackmus (Bonsdorff).



Das SG. der wässrigen Lsg. ist

bei	4,72%	3,75%	2,42%	1,22%
0°	1,04070	1,03050	1,02035	1,01008
10	1,04033	1,03022	1,02013	1,00990
20	1,03856	1,02855	1,01856	1,00835
30	1,03566	1,02577	1,01585	1,00575

(Schröder, Z. 1886. 18; auch B. 1886. 161).

Die spez. Wärme bei

%	in Mol. H <sub>2</sub> O	spez. Wärme	Mol.-Wärme der Lsg.
1,02	1461,0	1,003	26647,7
2,07	712,3	0,983	12869,8
3,30	458,0	0,761	8182,9

(Blümcke, P. A. [2] 23. 161).

Gefrierpunkterniedrigung der 1%igen Lsg. 0,048°; Dampfspannungsverminderung derselben  $0,058 \times 7,6$  (Raoult, C. r. 87. 167); Leitungsvermögen der wässrigen Lsg. für den Strom nur wenig grösser als das des H<sub>2</sub>O selbst; da in Lsgn. in Aethyl- und Methylalkohol dasselbe der Fall ist, scheint zwischen Löslichkeit und Leitungsvermögen kein Zusammenhang zu bestehen (Fitzpatrick, Phil. Mag. [5] 24. 377). Die Lsgn. in dest. H<sub>2</sub>O können in offenen, wie verschlossenen Gefässen sehr lange unverändert erhalten werden; Lsgn. in hartem Brunnenwasser zersetzen sich bald unter Abscheidung weisser, pulveriger oder schwarzer, krystallin. Niederschläge; Zusatz von NaCl verlangsamt die Zersetzung, hebt sie aber nicht ganz auf; mit Leitungs-H<sub>2</sub>O bereitete 0,1%ige Lsg. zeigte nach zweimonatlichem Aufbewahren im Dunkeln weder Niederschlag, noch Zersetzung, auch bei Gegenwart von organischen Substanzen und Abwesenheit von NaCl keine Veränderung (V. Meyer, B. 20. 2970); beim Aufbewahren von 0,1%iger Lsg. in weissen oder blauen Flaschen ist nach 57 Tagen die Abscheidung am grössten, in gelben Flaschen tritt keine Veränderung ein (Michaelis, Z. f. Hyg. 4. 395); nach Vignon (C. r. 117. 793) setzen alle Lsgn. von 1:1000 nach 1 bis 3 Tagen einen weissen Niederschlag ab und verarmen an Hg, am schnellsten geschieht dies bei Einwirkung der Luft, Zusätze von HCl, KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl konserviren die Lsgn. für längere Zeit; an reiner Luft bleiben nach Tanret (C. r. 117. 1081) die Lsgn. völlig unverändert und klar, sie werden nur durch NH<sub>3</sub>-haltige Luft zersetzt. Die Löslichkeit in HCl wächst mit der Menge der HCl und beträgt nach Ditte (A. ch. [5] 22. 551) bei

HCl	HgCl <sub>2</sub>	HCl	HgCl <sub>2</sub>
in 100 H <sub>2</sub> O	in 100 Flüss.	in 100 H <sub>2</sub> O	in 100 Flüss.
0	6,8	21,6	127,4
5,6	46,8	31,0	141,9
10,1	73,7	50,0	148,0
13,8	87,8	68,0	154,0

sie ist zurückzuführen auf die Bildung von Verbindungen von HgCl<sub>2</sub> mit HCl (vergl. diese). Lösl. in 3 Thln. Alk.; das SG. der alkoholischen Lsg. nach Schröder (l. c.)

bei	0°	10°	20°	30°
0‰	0,83135	0,82286	0,81435	0,80594
1,22	0,8397	0,8312	0,8228	0,8141
2,38	0,8484	0,8399	0,8314	0,8227
4,42	0,8635	0,8549	0,8463	0,8375
8,56	0,8966	0,8877	0,8789	0,8698
12,43	0,9306	0,9213	0,9119	0,9024
15,91	0,9629	0,9523	0,9425	0,9329
19,32	0,9951	0,9852	0,9753	0,9652
22,46	1,0285	1,0184	1,0083	0,9982

Die spez. Wärme von alkoholischen Lsgn. nach Blümcke (l. c.) bei

%	in Mol. Alk.	spez. Wärme	Mol.-Wärme der Lsg.
3,12	183,7	0,667	5792,5
5,94	93,8	0,652	2977,7
9,87	54,3	0,632	1743,0
14,05	36,2	0,612	1180,5
17,26	27,0	0,595	870,0

Lösl. in 14 Thln. Glycerin (Farley, Mon. scient. [3] 9. 685), in kaltem Benzol wenig, in warmem viel mehr lösl. (Franchimont, R. 1. 55), reichlich lösl. in flüchtigen Oelen.

In hohem Grade giftig; Säugethiere, Kaninchen und besonders Hunde vertragen den fortgesetzten Gebrauch von  $\text{HgCl}_2$  in der Form des  $\text{NaCl}$ -Doppelsalzes selbst bis zu einem Jahre ohne Nachtheil, sie nehmen sogar an Körpergewicht zu, ihr Blut ist reicher an Hämoglobin als das der Kontrollthiere; die Ursache ist eine mässige Hemmung der Oxydationsvorgänge (Schlesinger, Arch. exp. Pathol. 13. 86); für Fische ist die länger als 48 Stunden ertragene Maximaldosis 0,00029  $\text{HgCl}_2$  pro Liter, die entsprechenden Mengen von  $\text{LiCl}$  0,3, von  $\text{NaCl}$  24,17 (Richey, C. r. 93. 649); 0,01 g pro 1 kg Körpergewicht wirkt hypodermatisch tödtlich (Viquerat, Ann. Microgr. 2. 219, 275). Nach Cathélineau (Journ. Pharm. Chim. [5] 25. 504) sind pro 1 kg Thiergewicht bei intravenöser Injektion 0,01 sofort tödtlich, 0,005 nach 24 Stunden, 0,0025 nach vier Tagen, bei Einführung in den Magen erfolgt der Tod bei 0,06 nach 12 Stunden, bei 0,05 nach 48 Stunden, bei 0,04 nach 3 bis 4 Tagen, bei subcutaner Injektion tödtet 0,01 nach 24 Stunden, 0,001 wird nur unter grossen Störungen, 0,0005 dagegen ohne schädliche Folgen ertragen; in schädlicher Dosis bewirkt  $\text{HgCl}_2$  Herabsetzung der Herzfrequenz, Pulsschwäche, Abschwächung der Herzkontraktion, zuletzt Aufhören der Herzthätigkeit; toxische Dosen vermindern den Hämoglobin- und Trockensubstanzgehalt des Blutes, der Harnstoff- und Zuckergehalt wird vermehrt; im Darm wird selbst bei grossen Dosen (0,05 pro 1 kg) die Wirkung von Pepsin und Amylase fast nicht gestört; die Ausscheidung aller Harnbestandtheile wird erhöht, bei toxischen Dosen folgt Oligurie und Anurie, die Ausscheidung von Albumin tritt sofort, die von Zucker erst später ein. Die antiseptische Wirkung einer Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  1:1000 ist stärker als die einer Lsg.  $\text{HgJ}_2$  1:1000, die toxische Wirkung beider ist gleich. Ueber den Werth als Antisepticum vergl. R. Koch (Mitth. kaiserl.



Ges.-Amtes 1881); 0,0055  $\text{HgCl}_2$  pro 1 l Nährflüss. verhindert durch 48 Stunden das Wachsthum von Mikroorganismen (Richet, C. r. 97. 1004), 0,0700 verhindern in 1 l Bouillon die Fäulniss (Miquel, Mon. scient. [3] 14. 170); einfache  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. ist Milzbrand gegenüber um 25% wirksamer als weinsäurehaltige Lsg. (Behring, Cbl. f. Bakt. 1888. Nr 1); in wässriger Lsg. wirkt es 1:2000 so stark wie 1:666 Salicylsäure (Buchholtz, Am. 6. 185); die Anwendung von  $\text{HgCl}_2$  zur Desinfektion von Wohnräumen durch Verdampfen des  $\text{HgCl}_2$  ist auch nach darauffolgender Verbrennung resp. Verdampfung von S sehr gefährlich, da die Ueberführung in  $\text{HgS}$  unvollständig ist; es wurden Vergiftungsfälle beobachtet (Hager, Ch. C. 1886. 319). Ist gegen Schlangengift nur bei gleichzeitiger Injektion ein Gegengift wie  $\text{AgNO}_3$ ; bei späterer Anwendung ohne Wirkung (Brunton und Fayrer, Proc. R. Soc. 27. 465).

Im Sonnenlichte scheidet sich aus der wässrigen Lsg. etwas  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ab unter Freiwerden von O und HCl (Boullay, A. Gehl. 2. 92); bei Gegenwart von HCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tritt keine Zersetzung ein (Davy); über Reduktion von  $\text{HgCl}_2$  durch organische Substanzen im Sonnenlichte siehe unten. Bei der Elektrolyse wird es in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und Cl zersetzt (Clark, Phil. Mag. [5] 20. 37). O in Glühhitze verändert nicht (Schulze, J. pr. [2] 21. 407); HCl erhöht die Löslichkeit, vergl. unten bei Verbindungen; J zersetzt die wässrige Lsg. bei 250° im geschlossenen Rohre grösstentheils (Gramp, B. 1874. 1723); beim Erhitzen mit S entstehen  $\text{HgS}$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , mitunter mit heftiger Explosion (Proust, Gilb. 25. 175);  $\text{H}_2\text{S}$  fällt anfangs gelb, dann weiss werdendes  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ , überschüssiger  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{HgS}$  (Rose), Alkalihydrosulfide ebenso; beim Kochen von wässriger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit gefälltem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$  wird  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$  abgeschieden; die auf trockenem Wege bereiteten Sulfide wirken nur äusserst langsam (Pagenstecher, Rep. 62. 25; 73. 1).  $\text{SO}_2$  fällt in der Kälte erst in 24 Stunden unter allmählicher Trübung, in der Wärme rasch unter Abscheidung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und Hg (Vogel, J. pr. 29. 273); Gegenwart des zwanzigfachen Gewichts NaCl ist auch beim Kochen ohne Wirkung, eine solche tritt erst bei 120° im geschlossenen Rohre ein (Debray, C. r. 94. 1222); in wässriger Lsg. von  $\text{SO}_2$  ist  $\text{HgCl}_2$  leichter lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$  allein, kryst. aber beim Entweichen der  $\text{SO}_2$  unverändert aus (Divers und Shimidzu, Soc. 49. 533).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. zersetzt selbst beim Erhitzen nicht (Davy),  $\text{HgCl}_2$  kann ohne Bildung einer Spur HCl unverändert aus kochender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verflüchtigt werden (Rose), es tritt unbedeutende Zersetzung ein (Vogel, Schw. 32. 62; Mohr, A. 31. 183);  $\text{HgCl}_2$  löst sich unzersetzt in 630 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Davy); in wässriger Lsg. wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Löslichkeit bedeutend verringert (Divers und Shimidzu l. c.).  $\text{NH}_3$  fällt weisses  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  resp.  $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  (vergl. dort);  $\text{HNO}_3$  zersetzt nicht (Rose), 1 Thl.  $\text{HgCl}_2$  löst sich in mehr als 500 Thln. heisser  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,41 (Davy). P-Dampf zersetzt beim Ueberleiten erh.  $\text{HgCl}_2$  in Hg und  $\text{PCl}_3$  (Davy); beim Erwärmen von wässriger Lsg. mit P bilden sich Quecksilberphosphid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und HCl (Boullay); aus ätherischer Lsg. fällt  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , kein Hg (Fengler, Rep. 9. 259).  $\text{PH}_3$  zersetzt in gelb sublimirendes, leicht in seine Bestandtheile zerfallendes Quecksilberphosphid und



stürmisch sich entwickelnde HCl; aus der wässerigen Lsg. wird gelbes  $\text{Hg}_3\text{P}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden (Rose, P. A. 40. 75).  $\text{H}_3\text{PO}_2$  fällt bei Ueberschuss von  $\text{HgCl}_2$  nur  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , bei Ueberschuss der Säure Hg (Rose, P. A. 9. 375);  $\text{H}_3\text{PO}_3$  fällt allmählich in der Kälte, viel rascher beim Erwärmen oder bei Zusatz von HCl oder  $\text{HNO}_3$ , aber vollständig als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Rose). As gibt, mit trockenem  $\text{HgCl}_2$  erh.,  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{Hg}_2\text{AsCl}_2$  (?) (Capitaine, J. Ph. 25. 549);  $\text{AsH}_3$  fällt aus der wässerigen Lsg. braungelbes  $\text{Hg}_2\text{AsCl}_2$  (Rose), der aus wässriger Lsg. entstehende dunkle Niederschlag ist ausserordentlich veränderlich; aus Lsg. in Alk. oder Ae. fällt nach:  $2\text{HgCl}_2 + \text{AsH}_3 = \text{H} \cdot \text{As}(\text{HgCl})_2 + \text{HCl}$  eine Verbindung, die als mit HgCl substituierter  $\text{AsH}_3$  zu betrachten, beim längeren Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich ist nach:  $3[\text{H} \cdot \text{As}(\text{HgCl})_2] + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Hg}_2\text{O} + \text{AsCl}_3 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{HCl}$  (G. Franceschi, L'Orosi 13. 289). Sb zersetzt beim Erwärmen trockenes  $\text{HgCl}_2$  in Hg neben  $\text{SbCl}_3$  (Capitaine l. c.), wässrige Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  wird nicht verändert (Fischer, P. A. 9. 258).  $\text{SbH}_3$  fällt, analog wie  $\text{AsH}_3$ , aus wässriger oder alkoholischer Lsg.  $\text{Hg}_2\text{SbHCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das beim längeren Kochen nach:  $3\text{Hg}_2\text{SbHCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Hg}_2\text{O} + \text{SbOCl} + 2\text{SbH}_3 + 3\text{HCl}$  zerfällt (Franceschi, L'Orosi 13. 397). Bi fällt aus wässriger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. langsam Hg (Fischer, P. A. 9. 258). Kohle für sich oder beim gleichzeitigen Ueberleiten von H scheidet kein Hg ab; beim Glühen von  $\text{HgCl}_2$  mit feuchter Kohle oder mit Kohle und Citronenöl, mit Citronenöl allein, mit Zucker, mit Brot wird unter Entwicklung von HCl Hg abgeschieden (Nevins, Phil. Mag. 13. 431). Sn zersetzt in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  (Capitaine l. c.);  $\text{SnCl}_2$  fällt aus wässriger Lsg. anfangs  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , bei Ueberschuss Hg als schwarzes Pulver, daneben entsteht  $\text{SnH}_2\text{O}_3$  (Vogel, Kastn. 23. 79), aus alkoholischer Lsg. fällt  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Winckler, Rep. 35. 123). Aetzende oder kohlen-saure Alkalien geben beim Erhitzen Hg, O resp. auch  $\text{CO}_2$ , und Chloralkalien; aus wässriger Lsg. fallen Alkalien, auch alkalische Erden im Ueberschuss gelbes  $\text{HgO}$ , bei ungenügender Menge rothbraunes Oxychlorid; über Bildung von gelbem und rothem  $\text{HgO}$  durch Fällung mit KOH vergl. bei  $\text{HgO}$  (Debray, C. r. 94. 1222); bei Gegenwart von Chloralkalien wird  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. durch NaOH nicht gefällt (Voit);  $\text{NaHCO}_3$  trübt die wässrige Lsg. opalisirend, hierauf fällt dunkelrothes Oxychlorid,  $\text{CO}_2$  entweicht, die Fällung ist unvollständig (Biltz, A. P. [2] 140. 202); Fällung von Oxychlorid veranlassen neutrale Karbonate von K und Na,  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ , auch basisches, die Borate der Alkalien (Rose, P. A. 96. 550). Zn, Cd, Ni fallen aus wässriger Lsg. schnell und vollständig Hg, Fe fällt langsamer, Pb und Cu noch langsamer (Fischer l. c.), in HCl gelöstes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  fällt  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Proust).  $\text{PdH}_2$  fällt rasch Hg (Schiff, B. 1885. 1727). Organische Substanzen fallen im Sonnenlichte oder in der Wärme entweder Hg oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; so  $\text{CH}_2\text{O}_2$  bei 50 bis 80°  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , bei anhaltendem Kochen Hg (Bonsdorff, P. A. 33. 80);  $\text{CHNaO}_2$  beim kurzen Kochen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , kein Hg (Döbereiner, A. 3. 142; Winckler, J. Ph. 6. 250); bei Gegenwart von HCl, KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , auch von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  erfolgt die Fällung nur theilweise (Rose, P. A. 106. 500); die Lsg. in wässrigem Alk., nicht die in absolutem Alk. oder Ae. scheidet im Sonnenlichte  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ab (Boullay; Davy, Phil. Trans. 1822. 357); Oxalsäure gibt beim Erwärmen mit wässriger Lsg. nur



sehr unvollständige, im Sonnenlichte binnen wenigen Minuten reichliche Abscheidung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Schoras, B. 1870. 11); neutrales und saures Kaliumtartrat fallen bei gewöhnlicher T. schon im Dunkeln, reichlicher beim Erwärmen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Brandes, A. 11. 88); die in der chirurgischen Praxis verwendete, zur Vermeidung von Koagulation von Eiweiss mit Weinsäure versetzte wässrige Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  verliert in Folge Bildung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nach einiger Zeit ihre antiseptische Wirkung (Dott, Pharm. Trans. [3] 1889. 841); unter Terpentinöl bleibt  $\text{HgCl}_2$  auch im Lichte unverändert (Davy l. c.), die in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Spuren von ätherischen Oelen zersetzen zu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Boullay), ebenso verhalten sich Zucker beim Kochen (Vogel), Gummischleim, Eibischabsud u. a. m., alkalische Leimlsg. scheidet in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch  $\text{Hg}$  ab (Bizio, B. 1876. 1438).

Anwendung. Zum Konserviren des Holzes (Kyanisiren), zum Aetzen in Stahl, zur Darstellung von Quecksilberpräparaten; dient auch als wichtigstes Antisepticum in der Chirurgie und Geburtshilfe; als Arznei- und Desinfektionsmittel.

### Quecksilberoxychloride.

Nach älteren Angaben von Roucher (A. ch. [3] 27. 353) soll eine sehr grosse Zahl von Oxychloriden, davon mehrere in verschiedenen Modifikationen, existiren; nach Thümmel (A. P. 227. 589) sind mit Ausnahme von  $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$  und  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$  alle übrigen als Gemenge zu streichen. Ihre Bildung erfolgt durch Einwirkung von  $\text{HgCl}_2$  auf  $\text{HgO}$ , bei unvollständiger Fällung einer  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit ätzenden Alkalien, deren Hydrokarbonaten oder neutralen Karbonaten, durch Zersetzung einzelner Oxychloride selbst durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$ , bei der Einwirkung von  $\text{Cl}$  auf  $\text{HgO}$ , von  $\text{HClO}$  auf  $\text{Hg}$ ,  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  auf  $\text{HgCl}_2$ .

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$  entsteht beim Kochen von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{HgO}$ ; bei mehr als  $60^\circ$  scheidet sich ein Gemenge verschiedener Oxychloride ab, die davon abgegossene Flüss. liefert bei  $50$  bis  $40^\circ$  Kryst. von  $\text{HgCl}_2$  und diesem Oxychlorid, das durch seine Unlöslichkeit in absolutem Alk. von ersterem zu trennen ist (Roucher, C. r. 19. 773); findet sich in allen mit  $\text{HgO}$  behandelten  $\text{HgCl}_2$ -Lsgn., wird am besten bei der Einwirkung von 1 Thl. rothem  $\text{HgO}$  auf eine Lsg. von 10 Thln.  $\text{HgCl}_2$  in 60 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem Wasserbade erhalten (Thümmel l. c.). Dünne, monokline Nadeln, weiss mit einem Stich ins Strohgelbe (Roucher), feines, gelbes Pulver, unter dem Mikroskop kleine, farblose, polyädrische Kryst. (Thümmel), gibt mit  $\text{KOH}$  gelbes  $\text{HgO}$  (Roucher), mit siedendem Alk., auch beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$  (Thümmel).

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$  ist bis jetzt nicht isolirt worden; André (A. ch. [6] 3. 116) findet die Bildungswärme bei Vereinigung der entsprechenden Menge der Bestandtheile auf trockenem Wege = 3300 cal.

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ . a) Rothe Modifikation. Durch Fällung von 6 bis 10 Vol. bei  $15^\circ$  ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit 1 Vol. kalt ges. Lsg. von  $\text{KHCO}_3$ , rasches Abfiltriren, kurzes Waschen und Trocknen des Niederschlages über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann bei  $140^\circ$ ; das Filtr. setzt sodann rothe

Blättchen, purpurfarbene, violette oder braune Krusten ab (Millon, A. ch. [3] 18. 372); bei Anwendung von 3 bis 4 Vol.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. und längeres Verweilen des anfangs gelben Niederschlages in der Flüss. wird derselbe besonders beim Schütteln intensiv roth, purpurfarben, violett, je nach Umständen amorph oder krystallin. (Millon l. c.); beim Zusammenbringen der Lsgn. von 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  und 2 Mol.  $\text{NaHCO}_3$  bilden sich rubinrothe Tafeln (Thümmel l. c.); gibt mit KOH gelbes  $\text{HgO}$  (Millon), mit Alkalichloriden und Karbonaten  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$  (Thümmel), beim Erhitzen für sich geht es in die schwarze Modifikation über (Thümmel).

b) Schwarze Modifikation. Beim Kochen von rothem  $\text{HgO}$  mit wässriger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (Donovan, Ann. Phil. 14. 241, 321; Grouvelle, A. ch. 17. 42), mit überschüssiger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (Roucher); vergl. auch Kühn (Schw. 61. 242), Philipps (Phil. Mag. 7. 130), beim Eintragen von  $\text{HgO}$  oder  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$  in heisse  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (Thümmel), bei 24stündiger Einwirkung von je 25 ccm bei  $15^\circ$  ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. auf je 1 g rothes  $\text{HgO}$  bei gewöhnlicher T.; alkoholische  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. wirkt auf rothes  $\text{HgO}$  selbst beim Kochen nur langsam ein, auf gelbes  $\text{HgO}$  leichter (Roucher); bei der Einwirkung von  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{HgO}$  in der Kälte neben  $\text{HClO}$  (Thanlow, J. pr. 31. 370); durch Fällung von 3 Vol. bei  $15^\circ$  ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit 1 Vol. kalt ges. Lsg. von  $\text{KHCO}_3$  (Millon); aus der rothen Modifikation beim Erhitzen für sich (Thümmel). Schwarzer Niederschlag (Millon), unter dem Mikroskop schwarze, rhombische Tafeln, zerrieben ein dunkelrothes Pulver (Thümmel); durch Stehenlassen einer  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  kleine, schwarze, tafelförmige, monokline Kryst., unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren; SG. bei  $17^\circ$  8,670 (Volhard, A. 225. 252); über Kryst. vergl. auch Luedecke (Z. Naturw. [4] 8. 323). Die Bildungswärme bei Vereinigung auf trockenem Wege = 6100 cal., auf nassem Wege = 6300 cal. (André, A. ch. [6] 3. 116).

$\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$ . a) Ziegelroth, amorph. Entsteht durch Fällung von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit unzureichendem KOH oder NaOH und Kochen (Grouvelle l. c.); durch Fällung einer mit NaCl versetzten  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit NaOH (Voit, A. 104. 351); beim tropfenweisen Zusatz von ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. zu einem grossen Ueberschuss siedender  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (Millon). Amorpher, ziegel- bis braunrother Niederschlag (Millon).

b) Citronengelb, amorph. Entsteht beim kurzen Kochen von gelbem  $\text{HgO}$  mit bei  $15^\circ$  ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. als wenig lebhaft citronengelbe Flocken; bei längerem Kochen entsteht hauptsächlich schwarzes  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ ; bei längerem Stehen von gelbem  $\text{HgO}$  mit kalt ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg.; aus 3 Mol. gelbem  $\text{HgO}$  mit 1 Mol. alkoholischer  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. ohne äussere Veränderung. Gibt mit KOH gelbes  $\text{HgO}$  (Roucher).

c) Gelb, krystallin. Fällt beim Eingiessen von bei  $15^\circ$  ges.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. in das gleiche Vol. kalt ges. Lsg. von  $\text{KHCO}_3$  als prächtige, goldglänzende Blättchen, die in der Flüss. allmählich bräunlich wie  $\text{SnS}_2$ , mit wässriger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. roth werden; gibt mit KOH gelbes  $\text{HgO}$  (Millon); aus frisch gefälltem, gelbem oder geschlämmtem, rothem  $\text{HgO}$  durch Einwirkung von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. als mikroskopische, blassgelbe Nadeln oder abgestumpfte, gelbe Säulen; mit  $\text{H}_2\text{O}$  erh. zerfällt es in krystallin. schwarzes  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$  und braunes  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$  (Thümmel). Die Bildungswärme auf nassem Wege = 7900 cal. (André l. c.).



**HgCl<sub>2</sub>.4HgO.** a) Braun, kryst. Entsteht auf Zusatz von 1 Vol. bei 15° ges. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zu 2 bis 6 Vol. kalt ges. Lsg. von KHCO<sub>3</sub> allmählich unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> als braune, krystallin. Krusten, auch beim Aufkochen des Gemisches nach längerem Stehen; beim Aufkochen der Mutterlaugen von ziegelrothem oder kryst. HgCl<sub>2</sub>.3HgO, auch der Mutterlaugen der verschiedenen Modifikationen von HgCl<sub>2</sub>.2HgO (Millon); auf Zusatz von neutralem oder saurem Alkalikarbonat zu einer mit NaCl gemischten Lsg. von HgCl<sub>2</sub> entstehen braune Kryst., beim Erwärmen erfolgt die Bildung rascher, bei mehr als 40° entsteht auch HgO (Soubeiran, J. Ph. 16. 662); bei längerem Schütteln von rothem HgO mit bei 15° ges. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. unter Braunfärbung und Ausscheidung einer braunen, krystallin. Masse binnen 24 Stunden (Roucher); beim Schütteln von 6 Thln. rothem HgO mit der Lsg. von 1 Thl. HgCl<sub>2</sub> (Thümmel). Dunkelbraune, gelb durchscheinende, wasserfreie, rhombische Blättchen (Millon), braune, rothbraune bis bronzefarbene, sechseckige Blättchen (Thümmel), die durch kaltes und kochendes H<sub>2</sub>O, auch kaltes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht zersetzt werden, durch kochendes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, auch kaltes KOH in Pseudomorphosen von rothem HgO übergehen (Millon); gibt mit KOH gelbes HgO (Thümmel), durch Lösen von HgCl<sub>2</sub>.2HgO und HgCl<sub>2</sub>.3HgO in siedendem H<sub>2</sub>O, Abfiltriren vom Ungelösten und Abkühlen bilden sich dem SnS<sub>2</sub> ähnliche Blättchen, die mit KOH gelbes HgO geben (Millon).

b) Braun, amorph. Entsteht aus den amorphen HgCl<sub>2</sub>.2HgO und HgCl<sub>2</sub>.3HgO durch Zersetzen mit siedendem H<sub>2</sub>O als amorpher, unlösl. Rückstand (Millon); durch Füllen von 1 Thl. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. mit 30 bis 35 Thln. Alkalikarbonat (Thümmel), gibt mit KOH gelbes HgO (Millon, Thümmel); beim Erhitzen im trockenen Zustande geben alle Oxychloride ein Gemenge von HgCl<sub>2</sub> und Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Alk. und Ae. nehmen aus ihnen in der Kälte, H<sub>2</sub>O beim Erwärmen HgO-haltiges HgCl<sub>2</sub> auf (Thümmel).

c) Schwarz, kryst. Bildet sich beim Verreiben von 25 bis 30 g rothem HgO mit 15 bis 20 cem kalter, bei 15° ges. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. unter öfterer Erneuerung derselben, wobei das HgO flockig, gelb, olivenfarbig, zuletzt matt schwarz wird (Roucher). Sehr kleine, schwarze, undurchsichtige Kryst., die erst bei 110 bis 114° wasserfrei sind, von kaltem H<sub>2</sub>O kaum, von heissem nach längerer Einwirkung unter Abscheidung von rothem HgO ganz zersetzt werden; KOH scheidet rothes HgO ab (Roucher). Die Bildungswärme bei Vereinigung auf trockenem Wege 9400 cal., auf nassem 9860 cal. (André l. c.).

### Verbindungen des HgCl<sub>2</sub> mit Chloriden und anderen Salzen.

Mit HCl. HgCl<sub>2</sub> löst sich bei 23,3° in 2 Mol. HCl vom SG. 1,158 unter Wärmeentwicklung zu einer Flüss. vom SG. 2,412; erstarrt beim Abkühlen um einige Grade zur festen, perlgänzenden, aus Nadeln bestehenden Masse, die bei Handwärme schmilzt, schon bei gewöhnlicher T. HCl und H<sub>2</sub>O unter Zurücklassung von HgCl<sub>2</sub> entlässt (Davy, Phil. Trans. 1822. 361); die Kryst. sind HgCl<sub>2</sub>.HCl (Boullay, A. ch. 34. 243). In höherer T. lösen sich 2HgCl<sub>2</sub> auf 1HCl (Boullay; vergl.

Tabelle über Löslichkeit in HCl bei  $\text{HgCl}_2$ ). Nach Ditte (A. ch. [5] 22. 551) existiren folgende Chlorhydrate:

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen einer Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  in HCl mit HCl-Gas bei  $-10^\circ$  als weisse, glänzende Kryst., die unter  $-5^\circ$  getrocknet werden können, S.  $-2^\circ$ ; die Bildungswärme bei  $+9^\circ$  für 1 Aeq. = 1000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231);

$3\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen bei  $+5^\circ$ ; kurze, farblose, wenig über  $0^\circ$  zersetzliche Prismen;

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusatz von so viel  $\text{HgCl}_2$ , dass bei  $+15^\circ$  Ausscheidung von Kryst. erfolgt; grosse, lange, durchsichtige Prismen, die an der Luft zersetzlich, undurchsichtig werden; S. etwas über  $51^\circ$ ;

$4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  durch Sättigen der Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  mit HCl zwischen  $+15$  und  $40^\circ$ ; lange, seideglänzende Prismen;

$3\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  durch Sättigung von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit HCl zwischen  $80$  und  $90^\circ$ ; feine, asbestartige Nadeln.

$3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_5$  bildet sich beim Erhitzen von Hg,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{HgCl}_2$  im  $\text{PCl}_5$ -Dampf; bei  $200$  bis  $220^\circ$  erfolgt die Vereinigung theilweise, es sublimiren schöne weisse, perlgänzende, leicht schmelzbare und flüchtige Nadeln. In höherer T. theilweise zersetzlich, raucht an der Luft, zersetzt sich leicht mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Auflösung (Baudrimont, A. ch. [4] 2. 45).

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Schütteln einer auf  $50$  bis  $60^\circ$  erw., ges., wässrigen Lsg. von KCl mit  $\text{HgCl}_2$  und Abkühlen als aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehende asbestähnliche Masse erhalten (Bonsdorff, P. A. 17. 122); durch Verdunsten einer im Verhältniss der Formel gemischten Lsg. der beiden Salze (Rammelsberg, P. A. 90. 33); auch durch Neutralisation der siedenden HCl-Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  mit KOH (Boullay). Rhombische Säulen, die nur beim Glühen im offenen Gefässe alles  $\text{HgCl}_2$  abgeben; sehr lösl. in warmem  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in Alk. (Bonsdorff l. c.).

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Durch Abkühlen einer bei  $30^\circ$  mit überschüssigem  $\text{HgCl}_2$  ges. Lsg. von KCl kryst. zuerst das vorige, beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge dieses Salz in plattgedrückten, sternförmig gruppirten Säulen und Nadeln; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in Alk. (Bonsdorff, P. A. 19. 336; vergl. auch Boullay, A. ch. 34. 344). Die Bildungswärme für  $\text{HgCl}_2 + \text{KCl}$  kryst. ist  $2400$  cal., für  $\text{HgCl}_2 + \text{KCl}$  gelöst bei  $14^\circ$   $430$  cal.; die Lösungswärme  $-9500$  cal.; die Bildungswärme für  $\text{HgCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  kryst.  $4200$  cal., die Lösungswärme  $-11200$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 201).

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  fällt aus mit überschüssiger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. gemischter Lsg. von KCl auf Zusatz von Alk. in seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln (Liebig, Schw. 49. 252); durch Verdunsten der Lsg. des vorigen nach Zusatz der äquivalenten Menge von KCl (Bonsdorff, P. A. 17. 123); durch Verdunsten von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit überschüssigem KCl (Rammelsberg l. c.). Farblose, rhombische Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in Alk. (Bonsdorff l. c.). Die Bildungswärme für  $(\text{HgCl}_2, \text{H}^+\text{Cl}^-\text{Aq}) = 61780$  cal.,  $(\text{HgCl}_2, \text{K}^+\text{Cl}^-, \text{H}^+\text{O}) = 6130$  cal.,  $(\text{HgCl}_2, \text{K}^+\text{Cl}^-\text{Aq}) = -1380$  cal., die Lösungswärme  $-16390$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376); bei der Bildung aus  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCl}$  für kryst. Salz ist dieselbe  $3800$  cal., für gelöstes Salz bei  $14^\circ$   $780$  cal.; die Lösungswärme desselben bei  $14^\circ$   $-15000$  cal., die



Bildungswärme aus  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  für kryst. Salz 5400 cal., die Lösungswärme bei  $14^\circ$  —16600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 201).

Für die nicht näher beschriebenen folgenden Doppelsalze findet Berthelot (l. c.) die Bildungswärme für  $3\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$  kryst. 8600 cal., für gelöstes bei  $14^\circ$  1600 cal., die Lösungswärme —33600 cal.; die Bildungswärme für  $3\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. 13800 cal., die Lösungswärme —39200 cal.

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  entsteht durch Fällung der gemischten Lsg. der beiden Salze mit Alk. als seideglänzende Nadeln (Liebig, Schw. 49. 2. 252); aus der Lsg. des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salzes durch Zusatz von NaCl und Verdunsten als lange, durchsichtige Nadeln; sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zerfliesslich, zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in NaCl und wasserhaltiges Salz (Voit, A. 104. 354). Mit einer Lsg. dieses Salzes, oder derjenigen der beiden Komponenten imprägnirte Verbandstoffe sind gegen die von organischen Substanzen ausgeübte Reduktionswirkung in hohem Grade gesichert, bewahren ihren Gehalt ungeändert zum Unterschiede von mit  $\text{HgCl}_2$  allein imprägnirten (vergl. Haupt, Ph. C. 29. 457); durch das Doppelsalz werden auch bei Gegenwart von Eiweisskörpern selbst Bacillensporen in kurzer Zeit getödtet (Lübbert und Schneider, Cbl. f. Bakt. 3. 349); es äussert die bei äusserlicher wie innerlicher Anwendung oft wahrnehmbaren schädlichen Wirkungen des  $\text{HgCl}_2$  nicht; in 5%iger Lsg. hebt es die Fäulniss des Fleisches auf, koagulirt zum Unterschiede von  $\text{HgCl}_2$ , Albumin, Blut, Milch nicht (Tarozzi, Bollet. farm. 28. 61).

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Schütteln von ges. NaCl-Lsg. mit festem  $\text{HgCl}_2$  und Verdunsten der damit ges. Lsg. (Bonsdorff l. c.); eine Lsg. von gleichen Theilen  $\text{HgCl}_2$  und NaCl gibt beim langsamen Verdunsten zuerst Kryst. von NaCl, dann lange Nadeln des Doppelsalzes (Schindler, Rep. 36. 240); durch Eintragen von NaCl in mit  $\text{HgCl}_2$  ges. Lsg. von NaCl tritt Erstarrung zum dicken Brei von langen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ein, die durch Umkrystallisiren aus Alk. zu reinigen sind (Voit l. c.). Unregelmässige sechseckige, zu Büscheln vereinigte, luftbeständige Nadeln (Bonsdorff), schöne spiessige Kryst. (Voit), S. bei  $100^\circ$ , verliert beim Schmelzen das  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas  $\text{HgCl}_2$ , in höherer T. unter Kochen; beim Glühen hinterbleibt NaCl (Bonsdorff, Voit); lösl. in 0,33 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  (Schindler), sehr lösl. in Alk. (Voit), wird durch Ae. der wässerigen Lsg. entzogen (Lassaigne, A. ch. 64. 104).

$\text{HgCl}_2 + \text{LiCl}$ . Es ist eine Verbindung in luftbeständigen Nadeln, ausserdem eine zerfliessliche bekannt (Bonsdorff).

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Durch Abdampfen und Abkühlen einer Lsg. von gleichen Theilen  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kryst. zuerst  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dann ein Gemisch von diesem und dem Doppelsalz, das durch Auslesen zu trennen, durch Umkrystallisiren zu reinigen ist (Soubeiran, J. Ph. 12. 184, 238); auch bei Ueberschuss von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht kein Salz mit mehr als  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Hirzel, Ph. Z. 1853. 3); kann aus übersättigter Lsg. nicht durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wohl aber von  $\text{HgCl}_2$  zum Auskrystallisiren gebracht werden (Thomson und Bloxam, Soc. 41. 379). Beim Verdunsten der Lsg. an der Luft oder im Vakuum besonders schöne Kryst., wasserhelle, lange, rhombische Säulen, auch Nadeln (Soubeiran l. c.); isomorph mit dem entsprechenden K-Salz; Messungen siehe bei

Rammelsberg (P. A. 90. 34); luftbeständig, wird bei  $40^{\circ}$  undurchsichtig, verliert bei  $100^{\circ}$  das Krystallwasser; beim Erhitzen bis zur beginnenden Sublimation zersetzlich, lösl. in 0,66 Thln.  $H_2O$  von  $10^{\circ}$ , in beliebiger Menge von  $100^{\circ}$ , gibt mit wenig  $H_2S$  einen weissen, mit mehr  $H_2S$  einen schwarzen Niederschlag, mit  $KOH$ ,  $NaOH$  weissen, unschmelzbaren Präcipitat, wird durch  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  nicht zersetzt (Soubeiran l. c.). Die Lsg. von  $HgCl_2$  in überschüssigem  $NH_4Cl$  war das Sal Alembroth der Alchemisten.

$HgCl_2 \cdot NH_4Cl$  entsteht durch Sublimation eines Gemisches der beiden Salze (Davy); durch Krystallisation der gemischten Lsg. derselben wird dieses oder das folgende Doppelsalz erhalten (Kane, A. ch. 72. 215); kryst. in Rhomboëdern, schmilzt leicht, erstarrt zur grauweissen, schwach perlglänzenden Masse, ist schwerer flüchtig als jeder der beiden Bestandtheile (Davy, Phil. Trans. 1822. 382).

$HgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$  wird wie das vorige dargestellt; lange, seidenglänzende Nadeln (Kane); mit dem entsprechenden K-Salz isomorph (Mitscherlich, J. pr. 19. 453).

$3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 4H_2O$  entsteht aus dem folgenden Salze auf Zusatz von viel  $HCl$ ,  $3HgCl_2$  und  $2NH_4Cl$  (Holmes, Ch. N. 5. 351).

$9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$  bildet sich beim Erkalten einer Lsg. von 25 Thln.  $HgCl_2$  und 1 Thl.  $NH_4Cl$  in heisser  $HCl$  (Holmes l. c.).

$3HgCl_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_3$  fällt aus der Lsg. der beiden Salze in perlmutterglänzenden Blättchen, besonders beim Eingiessen von heiss ges.  $HgCl_2$ -Lsg. in die des Sulfites; beim Kochen mit  $H_2O$  unter Entwicklung von  $SO_2$  und Abscheidung von  $Hg_2Cl_2$  zersetzlich (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 36. 95).

$2HgCl_2 \cdot NH_4NO_3$  entsteht beim Abdampfen einer Lsg. von  $NHg_2Cl$ .  $NH_4Cl$  in  $HNO_3$  in weissen, silberglänzenden Blättchen. In  $H_2O$  unlösl., wird damit milchig;  $KOH$  entwickelt beim Kochen nur wenig  $NH_3$ , Ae. entzieht viel  $HgCl_2$  (Kosmann, A. ch. [3] 27. 240).

$5HgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 8H_2O$ . Durch Lösen von  $HgCl_2$  in ges., wässriger Lsg. von  $CaCl_2$  in der Kälte und Verdunsten der schweren, öligen Flüss. scheidet sich zuerst dieses, weiterhin das folgende Salz ab; bei nicht vollständiger Sättigung der  $CaCl_2$ -Lsg. mit  $HgCl_2$  entstehen grosse, undurchsichtige, glänzende, ziemlich luftbeständige Kryst., die durch  $H_2O$  unter Entzug des  $CaCl_2$  weiss werden; in warmem  $H_2O$  lösl., daraus kryst. zuerst  $HgCl_2$ , dann ein zerfliessliches Salz (Bonsdorff l. c.).

$2HgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$  bildet sich beim Verdunsten der Lsg. bei  $30^{\circ}$  in grossen, rhombischen Tafeln, auch plattgedrückten, sechsseitigen Säulen; an der Luft zerfliesslich, verwittert über  $H_2SO_4$  (Bonsdorff).

$HgCl_2$  und  $SrCl_2$  bilden ein luftbeständiges, in  $H_2O$  lösl., in Nadeln kryst. Doppelsalz (Bonsdorff).

$2HgCl_2 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$  wird aus kalt ges.  $BaCl_2$ -Lsg. beim Schütteln mit festem  $HgCl_2$  erhalten, zuerst kryst.  $HgCl_2$ , dann das Doppelsalz in strahlig vereinigten Nadeln, Blättchen oder schiefen, rhombischen Säulen; in trockener Luft verwittert es, ist sonst luftbeständig (Bonsdorff).

$3HgCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$ , rhombische Blätter, bei langsamem Verdunsten grosse Säulen, ist luftbeständig, auch bei  $60$  bis  $70^{\circ}$  unveränderlich, in  $H_2O$  unzersetzt lösl. (Bonsdorff).

$HgCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  kryst. aus der Mutterlauge des vorigen in höchst zerfliesslichen, rhombischen Säulen (Bonsdorff).



$\text{HgCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ . Aus der gemischten Lsg. kryst. zuerst  $\text{HgCl}_2$ , dann sehr zerfliessliche Nadeln und Tafeln des Doppelsalzes (Bonsdorff).

$\text{HgCl}_2 + \text{CuCl}_2$  fällt aus der Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  in wässriger  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. nach dem zuerst kryst.  $\text{HgCl}_2$  in luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln (Bonsdorff).

$3\text{HgCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 6\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. zur Lsg. von  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Krystallisation; rhombisch (Nordenskjöld bei Bonsdorff, P. A. 33. 81), glasglänzend, smaragd- bis grasgrün, schmilzt in der Wärme, wird dabei gelbbraun, verliert  $\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{HgCl}_2$ . An trockener Luft haltbar, an feuchter zerfliesslich unter Zersetzung, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  unverändert lösl., zerfällt bei raschem Abkühlen in  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl}$  und  $\text{CuCl}_2$  (Bonsdorff l. c.).

**Mercurchlorat**  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_3)_2$ . Durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{Hg}_2\text{O}$  in wässriger Lsg. von  $\text{HClO}_3$  und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kryst. schöne, fast zolllange, rhombische Prismen, die an der Luft schnell Glanz und Durchsichtigkeit verlieren, bei  $250^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{O}$  in rothes  $\text{HgO}$  und  $\text{HgCl}_2$  übergehen; bei  $295^\circ$  kann letzteres verflüchtigt werden, bei schnellem Erhitzen tritt plötzliche Zersetzung und Entwicklung von freiem  $\text{Cl}$  ein. Explodirt mit brennbaren Substanzen; in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. lösl., die an der Luft veränderten Kryst. unter Hinterlassung eines weissen, beim Kochen schwarz werdenden Rückstandes (Wächter, J. pr. 30. 321).

**Mercurichlorat**  $2\text{HgO} \cdot \text{Cl}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{HgO}$  in mässig erw. Lsg. von  $\text{HClO}_3$  und Krystallisation (Vauquelin, A. ch. 95. 103); durch Lösen von rothem  $\text{HgO}$  in kalter  $\text{HClO}_3$ -Lsg. (Wächter l. c.); von gelbem  $\text{HgO}$  in kalter  $\text{HClO}_3$ -Lsg. und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die von den Kryst. abgegossene Mutterlauge erstarrt zur Gallerte (Topsoë, A. W. 66. 2. Abth. 38); beim Erhitzen von  $\text{HgO}$  mit oft erneuertem  $\text{Cl}$ -Wasser neben Oxychlorid und  $\text{HgCl}_2$  (Braamcamp und Siqueira, A. ch. 54. 117). Kleine Nadeln (Vauquelin), kleine, anscheinend quadratische Octaëder (Wächter), rhombisch, mit dem Bromat isomorph, Messungen bei Topsoë (l. c.), SG. ungefähr 5,15. Beim Aufbewahren unter Bildung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  (?) zersetzlich (Topsoë), zerfällt beim Erhitzen in  $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{O}$  (Vauquelin), zersetzt sich wie das  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salz, gibt auch  $\text{H}_2\text{O}$  (Wächter). Verpufft auf glühenden Kohlen nicht, entzündet  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  beim Vermengen, ist mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen zerfliesslich (Braamcamp und Siqueira), wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HgO}$  und ein lösl. saures Salz zersetzt (Wächter, Topsoë); gibt mit  $\text{NaCl}$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengerieben  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ , die überstehende Flüss. reagirt neutral (Wächter).

**Mercuriperchlorat**  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus  $\text{Hg}_2\text{O}$  und wässriger  $\text{HClO}_4$ , gibt beim Abdampfen kleine Büschel von luftbeständigen Nadeln, die auf glühenden Kohlen verpuffen. Die wässrige Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  schwarz gefällt (Serullas, A. ch. 46. 306), sehr zerfliesslich, gibt sein  $\text{H}_2\text{O}$  weder bei  $100^\circ$ , noch im Vakuum ab (Roscoe, A. 121. 356).

**Mercuriperchlorat.** Die Lsg. von  $\text{HgO}$  in wässriger  $\text{HClO}_4$  gibt nach starker Konzentration wasserhelle, gerade Säulen, auch Tafeln; sehr

zerfliesslich; die Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  weiss, durch  $\text{KOH}$  gelbroth gefällt, Alk. fällt einen weissen Niederschlag, der sich zu rothem  $\text{HgO}$  umsetzt (Serullas l. c.).

## Quecksilber und Brom.

### Quecksilberbromür.

$\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ; MG. 559,02; 100 Thle. enthalten 71,48 Hg, 28,52 Br.

**Bildung.** Bei längerem Erhitzen von Hg und HBr auf  $100^\circ$  oder sehr langem Stehen derselben bei gewöhnlicher T. neben H (Berthelot, A. ch. [3] 46. 492). Bei der Sublimation von  $\text{HgBr}_2$  mit Hg (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7). Durch Fällen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit Br, Br-Wasser, alkoholischem Br (Stromann, B. 1887. 2818), mit Bromiden (Balard).

**Eigenschaften.** Durch Sublimation eine faserige Masse (Löwig); lange, in der Wärme gelbe, nach dem Erkalten weisse Nadeln (Henry, J. Ph. 15. 56); mit Br-Wasser dargestellt kleine Krystallfitter, durch Lösen derselben in heisser Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und Abkühlen in rein weissen, perlmutterglänzenden, tetragonalen Blättchen (Stromann l. c.); mit lösl. Bromiden gefällt weisses Pulver (Balard), gelbweisse Flocken (Henry l. c.). SG. 7,037 (Karsten), S. 340 bis  $350^\circ$  (Stromann), in schwacher Glühhitze unersetzt flüchtig (Löwig). D. 10,14 (Mitscherlich, P. A. 9. 387; 16. 41). Geschmack- und geruchlos. Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}^2, \text{Br}^2) = 68290$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376); für 1 Aeq. = 39200 cal. (Berthelot l. c.); für  $(\text{Hg}^2\text{O}, \text{H}^2\text{Br}^2\text{-Gas}) = 77570$  cal., für  $(\text{Hg}^2\text{N}^2\text{O}^6\text{Aq}, \text{K}^2\text{Br}^2\text{Aq}) = 31940$  cal. (Thomsen l. c.). Weniger lichtempfindlich als  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ; am Sonnenlichte jedoch theilweise zersetzlich.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. löst beim Erwärmen vollständig unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  (Stromann);  $\text{NH}_3$  färbt grau, beim Erhitzen gibt das Gemenge Hg,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg, P. A. 55. 248);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  zerlegen in kochender Lsg. in Hg und  $\text{HgBr}_2$  (Löwig);  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  verändern es nicht (Wittstein);  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_4$ -Succinat lösen beim Kochen (Wittstein);  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,42 löst erst bei längerem Erhitzen (Stromann); P zersetzt beim Erhitzen in Hg-Phosphid und  $\text{PBr}_3$  (Löwig);  $\text{KOH}$  scheidet  $\text{Hg}_2\text{O}$  ab (Löwig, Stromann);  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  löst es beim Kochen und lässt es unverändert wieder auskrystallisiren.

### Quecksilberbromid.

$\text{HgBr}_2$ ; MG. 359,22; 100 Thle. enthalten 55,62 Hg, 44,38 Br.

**Bildung.** Bei der Vereinigung der beiden Elemente bei gewöhnlicher T. unter Wärmeentwicklung (Balard); bei der Einwirkung von Br auf unter  $\text{H}_2\text{O}$  befindliches Hg und Aufkochen. — Aus  $\text{Hg}_2\text{O}$



und wässrigem HBr (Löwig). — Durch Sublimation von  $\text{HgSO}_4$  mit KBr (Löwig); so bereitet enthält es  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  (Henry l. c.). — Durch Einwirkung von Br auf wenig  $\text{HNO}_3$  enthaltende Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  vom SG. 1,197 scheidet es sich in gelblichen, blätterigen Kryst. ab (Sievers, B. 21. 647); beim Verdunsten einer alkoholischen Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und Br (Hjortdahl, Z. Kryst. 3. 302). — Durch Umsetzung der wässrigen Lsgn. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und KBr und Umkrystallisieren des  $\text{HgBr}_2$  aus Alk. (Löwig).

Eigenschaften. Kryst. aus wässriger Lsg. in zarten, silberglänzenden Blättchen, aus alkoholischer Lsg. in weissen Nadeln (Löwig). Rhombische Prismen, mit  $\text{HgCl}_2$  isomorph (Handl, A. W. 37. 2. Abth. 386), rhombische Pyramiden (Hjortdahl l. c.), aus siedender Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  kryst., mit  $\text{HNO}_3$ -haltigem, dann reinem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, anscheinend tetragonale Blättchen (Sievers l. c.). SG. 5,9202 (Karsten), 5,7461 bei  $18^\circ$ , 5,7298 bei  $16^\circ$  (Clarke, nach Versuchen von Beamer, Sill. [3] 16. 401). Schmilzt in höherer T. und sublimirt (Balard, Löwig). D. 12,16 (Mitscherlich). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}, \text{Br}^2) = 50550$  cal., für  $(\text{Hg}^2\text{Br}^2, \text{Br}^2) = 32810$  cal., für  $(\text{HgO}, \text{H}^2\text{Br}^2\text{Gas}) = 71350$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376); für  $(\text{Hg}, \text{Br}^2) = 40500$  cal. (Nernst, O. 2. 23), für 1 Aeq. aus  $\text{HgO}$  gefällt +  $2\text{HBr} = \text{HgBr}_2$  gelöst bei  $12^\circ$  27400 cal.,  $\text{HgBr}_2$  fest = 30800 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231); die Verdrängungswärme bei Bildung aus  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Br}_2 = 7300$  cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667). Ueber elektrisches Leitungsvermögen vergl. Grottrian (P. A. [2] 18. 177). Lösl. in 94 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $9^\circ$  (Lassaigne, J. ch. méd. 12. 177), in 4 bis 5 Thln. von  $100^\circ$ , beim Abkühlen kryst. die Hauptmenge des Salzes, die wässrige Lsg. röthet Lackmus (v. Bonsdorff, P. A. 17. 265; 19. 336), lösl. in Alk., noch leichter in Ae. (Balard), in kaltem Benzol unlösl., in warmem löslicher (Franchimont, R. 1. 55). Im Sonnenlichte scheidet die wässrige Lsg.  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  ab (Löwig);  $\text{HClO}$  entwickelt Cl und Br, es entstehen  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(\text{BrO}_3)_2$  (Balard),  $\text{NaClO}$  fällt ein Oxychlorid (Rammelsberg, P. A. 55. 79); wird durch J mit oder ohne  $\text{H}_2\text{O}$  nicht zersetzt (Gramp, B. 1874. 1723),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. entwickelt beim Erwärmen Br (Balard), zersetzt es nicht (Rose);  $\text{HNO}_3$  zersetzt beim Erwärmen (Balard), P. As, Sb entziehen in höherer T. das Br (Löwig), Cu, in HBr gelöstes  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ , Hg scheiden  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  ab (Löwig).

**Quecksilberoxybromid  $\text{HgBr}_2 \cdot 3\text{HgO}$ .** a) Gelbes. Entsteht beim Kochen von  $\text{HgBr}_2$ -Lsg. mit  $\text{HgO}$  und Krystallisation des Filtr. (Löwig); durch partielle Fällung von  $\text{HgBr}_2$  mit KOH und Aufkochen. Gelbe, spiessige Kryst., durch Fällung citronengelbes Krystallmehl. beim gelinden Erhitzen in  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  und O zersetzlich. Kochendes KOH gibt reines  $\text{HgO}$ ; unlösl. in kaltem, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Alk. (Löwig).

b) Braunes. Bildet sich beim Fälln von  $\text{HgBr}_2$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dunkelbraunes Pulver, das beim Erhitzen in  $\text{HgBr}_2$ , Hg und O zerfällt. Kochendes KOH verändert es nicht;  $\text{HNO}_3$  entzieht  $\text{HgO}$ ; unlösl. in Alk. (Rammelsberg l. c.).

Bei der Vereinigung von  $\text{HgBr}_2$  und 1, 2, 3, 4  $\text{HgO}$  werden 3320, 4400, 6320, 7800 cal. pro 1 Aeq. entwickelt (André, A. ch. [6] 3. 123).

**Verbindungen des  $\text{HgBr}_2$  mit Bromiden.** Mit  $\text{HBr}$ . Wässrige  $\text{HBr}$  vom SG. 1,18 nimmt bei  $40^\circ$  1 Mol.  $\text{HgBr}_2$  auf 1 Mol.  $\text{HBr}$  auf, gibt damit eine dickliche Flüss., die beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  die Hälfte  $\text{HgBr}_2$  ausfallen lässt, indess  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{HBr}$  gelöst bleibt (Löwig). Bei der Einwirkung von 1 Aeq. festem  $\text{HgBr}_2$  auf 2 Aeq.  $\text{HBr}$  werden 3000 cal., auf 4  $\text{HBr}$  3000 cal., von 1 Aeq. gelöstem  $\text{HgBr}_2$  auf 2  $\text{HBr}$  3400 cal., auf 4  $\text{HBr}$  5400 cal. entwickelt (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231).  $\text{HgBr}_2$  vereinigt sich in der Kälte auch mit 1 Mol.  $\text{HCl}$  auf 1 Mol.  $\text{HgBr}_2$ , in der Wärme mit 1 Mol.  $\text{HCl}$  auf 2 Mol.  $\text{HgBr}_2$ ; mit  $\text{HJ}$  in der Wärme zu gleichen Mol. (Löwig).

**$\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr}$**  entsteht durch Sättigen einer kalten, mässig konz. Lsg. von  $\text{KBr}$  mit  $\text{HgBr}_2$  und Krystallisiren als gelbe, wasserfreie Octaëder, die in höherer T. schmelzen, dann unter Sublimation von  $\text{HgBr}_2$  und Zurücklassung von  $\text{KBr}$  zerfallen. Durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  wird die Hälfte  $\text{HgBr}_2$  abgeschieden (Löwig). SG. 4,412 bei  $17,2^\circ$ , 4,419 bei  $24,5^\circ$ , 4,3996 bei  $20,5^\circ$  (Clarke, nach Versuchen von Beamer, Sill. [3] 16. 401). Die Bildungswärme für kryst. Doppelsalz 3100 cal., für gelöstes 2750 cal. bei  $8^\circ$ ; die Lösungswärme  $-8900$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 201).

**$\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$**  wird wie voriges erhalten; luftbeständige, plattgedrückte, rhombische Säulen (Bonsdorff l. c.), SG. 3,865 bei 20 bis  $24^\circ$  (Clarke l. c.). Die Bildungswärme für kryst. Doppelsalz 6400 cal., die Lösungswärme  $-12200$  cal. (Berthelot l. c.).

**$\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$**  entsteht aus  $\text{KBr}$ -Lsg. und dem vorigen als luftbeständige Säulen (Bonsdorff). Bildungswärme aus  $(\text{Hg}, \text{Br}^2, \text{K}^2 \text{Br}^2 \text{Aq}) = 52190$  cal., aus  $(\text{HgBr}^2, \text{K}^2 \text{Br}^2) = 1230$  cal., aus  $(\text{HgBr}^2, \text{K}^2 \text{Br}^2 \text{Aq}) = 1640$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), bei der Bildung in Lsg.  $= 5000$  cal. bei  $8^\circ$  (Berthelot l. c.). Da bei Vereinigung von  $\text{HgBr}_2$  und 4  $\text{KBr}$  in Lsg. 8200 cal., von  $\text{HgBr}_2$  und 8  $\text{KBr}$  9600 cal. entwickelt werden (Berthelot l. c.), so scheinen solche  $\text{KBr}$ -reichere Doppelsalze in Lsg. zu existiren.

**$\text{HgBr}_2 + \text{NaBr}$**  kryst. in Nadeln, auch ziemlich grossen, rhombischen, an feuchter Luft zerfliesslichen Säulen (Bonsdorff).

**$\text{HgBr}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$**  wird durch Lösen von  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{NH}_4\text{Br}$  erhalten; Alkalikarbonate fallen aus der Lsg.  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  (Löwig).

**$\text{HgBr}_2 + \text{CaBr}_2$** . Mit  $\text{HgBr}_2$  ges.  $\text{CaBr}_2$ -Lsg. gibt zuerst luftbeständige, glänzende Octaëder und Tetraëder, die sich mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzen, beim Erwärmen damit sich lösen und unverändert krystallisiren, ausserdem selbst in trockener Luft sehr zerfliessliche Säulen und Nadeln (Bonsdorff).

**$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{SrBr}_2$** . Durch Lösen von 3  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{SrBr}_2$ -Lsg. bei  $50^\circ$  und Abkühlen kryst. zuerst  $\text{HgBr}_2$ , dann kleine Kryst. dieses Doppelsalzes, die beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  wieder  $\text{HgBr}_2$  abscheiden und beim Krystallisiren das folgende Doppelsalz geben (Löwig).

**$\text{HgBr}_2 \cdot \text{SrBr}_2$**  ist in jedem Verhältnisse ohne Zersetzung in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Löwig).

**$\text{HgBr}_2 + \text{BaBr}_2$** , stark glänzende, an feuchter Luft zerfliessliche Säulen (Bonsdorff).

**$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{MgBr}_2$**  fällt aus der Lsg. von  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{MgBr}_2$ -Lsg. als luftbeständige, dünne, breite Blätter (Bonsdorff).



**HgBr<sub>2</sub>.MgBr<sub>2</sub>** kryst. aus der Mutterlauge des vorigen in sehr zerfliesslichen Kryst. (Bönsdorff).

**HgBr<sub>2</sub> + ZnBr<sub>2</sub>**, in trockener Luft beständige, an feuchter zerfliessliche Säulen und Tafeln (Bönsdorff).

**Mercurihypobromit** Hg(OBr)<sub>2</sub> entsteht bei der Darstellung von HgBr<sub>2</sub> aus Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Br als Nebenprodukt nach:  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HgBr}_2 + \text{Hg}(\text{OBr})_2 + 4\text{HNO}_3$  als in H<sub>2</sub>O, auch Alk. lösl. Nadeln, schmilzt in höherer T., ist ohne Zersetzung flüchtig, lösl. in HBr, wird mit KOH, NaOH pomeranzengelb, mit NH<sub>3</sub> gelb (Sievers, B. 21. 647).

**Mercurobromat.** Hg<sub>2</sub>(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, neutrales Salz, fällt aus Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. durch HBrO<sub>3</sub> und lösl. Bromate als weisses Pulver, kryst. aus der Lsg. in HBrO<sub>3</sub> in weissen Blättchen, verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Hg, geht durch H<sub>2</sub>O, besonders heisses, in das basische Salz über, ist in HCl llösl. unter Bildung von HgCl<sub>2</sub>, in HNO<sub>3</sub> wlösl. (Löwig; Rammelsberg, P. A. 55. 79).

**2HgO.Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, basisches Salz, fällt durch Zersetzung des vorigen mit heissem H<sub>2</sub>O als citronengelbes, körniges Pulver aus, verpufft beim Erhitzen unter Bildung von HgO und Br, wird am Lichte grau. Wenig HNO<sub>3</sub> entzieht HgO unter Bildung des neutralen, in mehr HNO<sub>3</sub> lösl. Salzes (Rammelsberg l. c.).

**Mercuribromat.** Hg(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, neutrales Salz, entsteht durch Einwirkung von wässriger HBrO<sub>3</sub> auf frisch gefälltes HgO, auch beim Abdampfen der Mutterlauge des folgenden Salzes als weisses, nur wlösl. Pulver; kryst. aus siedendem H<sub>2</sub>O in kleinen Säulen, die bei 130 bis 140° unter Zischen in Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, HgO, Hg, Br und O zerfallen; lösl. in 650 Thln. kaltem H<sub>2</sub>O, 64 Thln. von 100°, in HCl unter Zersetzung llösl., in HNO<sub>3</sub> wlösl. (Rammelsberg l. c.).

**2HgO.Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O**, basisches Salz, entsteht beim Digeriren von überschüssigem HgO mit HBrO<sub>3</sub>-Lsg. und Krystallisation des Filtr., auch auf Zusatz von KBrO<sub>3</sub> zur heissen, möglichst neutralen Lsg. von Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und langsames Erkalten als kleine, dünne, glänzende Blättchen, auch dickere, tafelförmige, rhombische Kryst.; Messungen derselben ausgeführt. SG. 5,815. Wird durch kaltes H<sub>2</sub>O sehr langsam unter Bildung eines basischeren, gelben Salzes, von kochendem H<sub>2</sub>O rasch unter Abscheidung von rothem HgO zersetzt, in verd. Säuren llösl. (Topsoë, A. W. 66. 2. Abth. 2).

## Quecksilber und Jod.

### Quecksilberjodür.

Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>; MG. 652,68; 100 Thle. enthalten 61,22 Hg, 38,78 J.

**Bildung.** Beim Zusammenreiben der beiden Elemente in entsprechender Menge, am besten unter Befeuchten mit Alk. (Berthémot, J. Ph. 17. 456); bei Anwendung selbst von weniger als 1J auf 1Hg, von

nur 100 Thln. J auf 200 Thle. Hg (Mialhe, N. J. Ph. 4. 36) bildet sich durch heissen Alk. lösl.  $\text{HgJ}_2$  (Soubeiran, J. Ph. 27. 744), etwas Hg bleibt unverbunden. Unter kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  verrieben, vereinigen sich die Elemente langsam, in der Wärme schnell zum braunrothen, durch Reiben mit Alk. bald gelbgrün werdenden Pulver; ohne  $\text{H}_2\text{O}$  tritt starke Erhitzung, Bildung einer braunrothen Schlacke ein, die unter Alk. zum gelbgrünen Pulver zu verreiben ist (Silber, N. Br. Arch. 28. 62); auf diesem Wege ist das Produkt von nicht konstanter Zusammensetzung (Riegel, J. Ph. 11. 396). Beim Erhitzen eines Ballons, dessen Boden mit Hg bedeckt ist und in welchem ein Röhrchen mit J aufgehängt ist; das zwischen den Kryst. von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  vorhandene Hg kann mit verd.  $\text{HNO}_3$  entfernt werden; noch besser durch Erhitzen der entsprechenden Mengen von Hg und J in einer Retorte bis höchstens  $250^\circ$ , wobei  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  in Kryst. in den oberen Theil der Retorte sublimirt (Yvon, C. r. 76. 1607); kann nach François (J. Ph. chim. [5] 29. 67) auch auf nassem Wege kryst. erhalten werden durch Erhitzen einer alkoholischen Lsg. von Anilin mit  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , Abkühlen derselben, wobei sich  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2)_2\text{HgJ}_2$  abscheidet, und Zusatz von Ae. zur abfiltr. Mutterlauge; die besten Verhältnisse sind 150  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , 100  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$  und 200 Alk. von  $90^\circ$ ; nach mehrtägigem Stehen wird abfiltr. und mit 350 ccm Ae. versetzt; die Kryst. von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  sind mit kaltem, dann mit heissem Alk., zuletzt mit Ae. zu waschen; sie sublimiren ohne Hinterlassung eines C-haltigen Rückstandes; ihre Bildung beruht auf der Wirkung des im Ae. enthaltenen Aldehydes, und kann deshalb zu ihrer Darstellung auch  $\text{HgJ}_2$  benutzt werden. Durch Zusammenreiben der beiden Elemente dargestelltes  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  wird durch Ausziehen des  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  mit NaCl-Lsg. aus der Reaktionsmasse rein erhalten (Williams, Pharm. J. Trans. [3] 3. 1015). Durch Zusammenreiben von  $\text{HgJ}_2$  mit Hg unter Zusatz von etwas Alk. (Berthemot l. c.); nach Rieckher (N. J. Pharm. 27. 20) die beste Methode. Durch Zersetzung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , auch  $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit HJ oder besser mit KJ. Beim Zusammenreiben gleicher Mol.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und KJ in wässriger Lsg. wird reines  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  erhalten; etwa überschüssiges  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  bleibt dem Produkte beigemengt, überschüssiges KJ scheidet metallisches Hg ab (Inglis, Phil. Mag. 8. 17; auch François l. c.). Bei Anwendung einer freie  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  enthält der Niederschlag gewöhnlich  $\text{HgJ}_2$ ; Ueberschuss von KJ zersetzt  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  zum Theil in lösl.  $\text{HgJ}_2$  und Hg; ein kleiner Ueberschuss ist jedoch erforderlich, da der Niederschlag sonst nicht grün, sondern gelb gefärbt ist (Inglis l. c.; Henry, J. Ph. 13. 410; Berthemot l. c.; Boullay, A. ch. 34. 345). Beim Erhitzen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit überschüssigem J zum Sieden und Abgiessen der Lsg. bildet sich kryst.  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , bei Zusatz einer mässig konz., alkoholischen J-Lsg. zu ges. Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  rein gelbes, flockiges  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  (Stromann, B. 1887. 2818); das reinste  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  wird erhalten bei Einhaltung der Verhältnisse von 10 Thln. in 400 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und 4 Thln.  $\text{HNO}_3$  gelöstem  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und 6 Thln. in 40 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstem KJ (Soetje, D.-Amer. Apoth. Z.; auch Z. österr. Ap.-Ver. 42. 554). Kalte Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  gibt mit KJ reines  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ist jedoch das Acetat unlösl., in heissem zum Theil zersetzlich unter Bildung von  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und Abscheidung von Hg, weshalb am besten kryst. Acetat mit KJ-Lsg. verrieben wird; das



so erhältliche  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ist anfangs grünschwarz, zuletzt grüngelb, enthält leicht etwas unzersetztes  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Acetat, das durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  nicht leicht zu entfernen ist, durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgO}$ -Acetat zersetzt wird (Boullay; Berthemot). Durch Lösen von 30 Thln.  $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in der Lsg. von 60 Thln.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 300 Thln. warmem  $\text{H}_2\text{O}$  und Fällen mit 30 Thln. in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstem  $\text{KJ}$  wird reines, zuerst braungrünes, dann  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -grünes, zuletzt gelbgrünes  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  erhalten (Lefort, Pharm. J. Trans. [3] 3. 823).

Eigenschaften. Nach Inglis grünes, nach Boullay dunkelgrünes, nach Berthemot gelbgrünes Pulver; nach Yvon (l. c.) orthorhombische, gelbe Kryst. von ziemlicher Grösse. Die an der Luft sich braun färbenden Kryst. sind tetragonal, zeigen starke positive Doppelbrechung (Descloizeaux, C. r. 84. 1418), gelbe, diamantglänzende, durchscheinende, tetragonale Blättchen, durch Fällung ein rein gelber, flockiger Niederschlag. Durch  $\text{KJ}$  wird derselbe grün, beim Erwärmen schwarz in Folge Bildung von metallischem  $\text{Hg}$ , daher auch die früher allgemein irrigerweise gemachte Annahme,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  sei wirklich grün (Stromann l. c.). SG. 7,6445 (Karsten), 7,75 (Boullay). Beim Erwärmen bis  $70^\circ$  werden die gelben Kryst. roth, bis  $220^\circ$  granatroth, beim Abkühlen wieder gelb (Yvon); der Wechsel der einzelnen Farben erfolgt ganz allmählich; für Dunkelgelb, Orange und Granatroth sind keine bestimmten Tn. nachweisbar, beim Abkühlen treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge auf (Stromann l. c.). Sublimation beginnt bei  $190^\circ$  (Yvon), bei  $110$  bis  $120^\circ$  (Stromann), erweicht bei  $220^\circ$ , schmilzt bei  $290^\circ$ , Sied. bei  $310^\circ$ ; bei raschem Erhitzen tritt Zerfall in  $\text{Hg}$  und einen O-haltigen Körper ein (Yvon). Zersetzung tritt beim S.  $290^\circ$  ein (Stromann); bei der Sublimation erfolgt Spaltung in  $\text{Hg}$  und  $\text{Hg}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$  (Labouré, J. Ph. [3] 4. 329). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}^2, \text{J}^2) = 48440$  cal., für  $(\text{Hg}^2\text{O}, \text{H}^2\text{J}^2 \text{ Gas}) = 86680$  cal., für  $(\text{Hg}^2\text{N}^2\text{O}^6\text{Aq}, \text{K}^2\text{J}^2\text{Aq}) = 42510$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376); für 1 Aeq.  $\text{Hg}_2\text{J}_2 = 29200$  cal. (Berthelot l. c.). Ueber elektromotorische Kraft vergl. Braun (P. A. [2] 17. 593). In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wösl., 1 Thl. bedarf mehr als 2375 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Saladin, J. Ch. méd. 7. 530); in Alk., Ae.,  $\text{CHCl}_3$  sehr wösl., aber doch nachweisbar lösl. (MacLagan, Rep. anal. Ch. 1884. 378).

$\text{Hg}_2\text{J}_2$  wird am Lichte dunkelgrün, dann schwarz; die Zersetzung tritt nur bei feuchtem  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ein, es wird  $\text{HJ}$  frei und wahrscheinlich entsteht  $\text{Hg}_2\text{O}$  (Artus, J. pr. 8. 63); Zersetzung in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgJ}_2$  erfolgt bei Luftzutritt auch bei Lichtabschluss, unter  $\text{H}_2\text{O}$  jedoch nicht (Inglis l. c.). Gefälltes  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ist gegen Licht empfindlicher als kryst. (Stromann l. c.), Zersetzung erfolgt nach  $3\text{Hg}_2\text{J}_2 = 2\text{Hg} + \text{Hg}_4\text{J}_6$  (Eder, M. 6. 495). Ueber Verhalten beim Erwärmen siehe oben.  $\text{O}_3$  oxydirt langsam (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186);  $\text{HCl}$ -Gas wirkt unter der Zersetzungs-T. nur spurenweise ein (Hautefeuille, C. r. 64. 704), kochende  $\text{HCl}$  zersetzt langsam in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgJ}_2$  (Boullay), kochende Lsgn. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wirken ebenso (Boullay), das  $\text{Hg}$  geht als  $\text{HgCl}_2$  in Lsg. (Mialhe).  $\text{HJ}$  und  $\text{KJ}$  zersetzen ebenso bei gewöhnlicher T. (vergl. oben bei Bildung), die Lsgn. der Jodide von  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  bei Siedehitze (Boullay, Labouré),  $\text{KJ}$  färbt schon in der Kälte grün (Stromann).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

ist bei gewöhnlicher T. ohne Wirkung (Riegel l. c.), zersetzt beim Erhitzen nach:  $\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgJ}_2 \cdot \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Souville, J. Ph. 26. 474);  $\text{NH}_3$  zersetzt unter Hinterlassung eines grauen Rückstandes (Wittstein, Rep. 63. 322), es färbt in der Kälte grün, beim Erhitzen schwarz unter Bildung von Jodiden, der schwarze Rückstand ist in  $\text{HCl}$  unter Hinterlassung von metallischem  $\text{Hg}$  lösl. (Stromann).  $\text{HNO}_3$  zerlegt in  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , die beim Erkalten als Doppelsalz krystallisiren (Schlesinger, Rep. 85. 74). Alkalien wirken wie  $\text{NH}_3$  (Stromann).

### Quecksilberjodid.

$\text{HgJ}_2$ ; MG. 452,88; 100 Thle. enthalten 44,12 Hg, 55,88 J.

Vorkommen. Natürlich als Coccinit.

Bildung. Beim Zusammenreiben von  $\text{Hg}$  und  $\text{J}$  in entsprechenden Verhältnissen, am besten mit etwas Alk.; bei Anwendung von zu viel Alk. oder zu grossen Substanzmengen tritt Erhitzung bis zur Verflüchtigung des  $\text{J}$  ein (Berthemot, J. Ph. 17. 456). Die Verbindung erfolgt nicht vollständig, das Produkt enthält  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und freies  $\text{J}$  (Mohr, A. P. [2] 55. 29); auf 100 g  $\text{Hg}$  sollen 1000 g Alk. und  $\text{J}$  in Portionen von 10 g bis zur bleibenden Färbung des Alk. zugesetzt werden (Dublanc, J. Ph. [3] 15. 64). Aus  $\text{Hg}$  und konz. Lsg. von  $\text{HJO}_3$  neben  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  (Ditte, A. ch. [4] 21. 28).  $\text{Hg}_2\text{O}$ , auch  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , reagirt mit  $\text{J}$  nach:  $\text{Hg}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2 + \text{HgO}$ ,  $\text{HgO} + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2 + \text{O}$  (Vauquelin); beim Kochen von  $\text{HgO}$  und  $\text{J}$  bilden sich  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  (Rammelsberg, P. A. 48. 182); ebenso verhält sich  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Vauquelin).  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{J}$  geben beim Verreiben mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgCl}_2$ ;  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  reagiren ebenso;  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  gibt beim Erwärmen mit  $\text{AsJ}_3$   $\text{HgJ}_2$  und  $\text{As}$ ;  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und verd.  $\text{HNO}_3$  geben  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Soubeiran, J. Ph. 27. 744). Bildet sich aus  $\text{HgO}$ -Salzen durch Fällung mit  $\text{HJ}$ ,  $\text{KJ}$  oder  $\text{FeJ}_2$  und Waschen des Niederschlages mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Boullay); statt  $\text{HgCl}_2$  empfiehlt sich wegen seiner grösseren Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  ein Gemenge von 4 Thln.  $\text{HgCl}_2$  und 2 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , das mit 5 Thln.  $\text{KJ}$  zu fällen ist (Williams, Pharm. J. Trans. [3] 3. 1015). Durch Fällung aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und Umkrystallisiren aus einer solchen Lsg. wird es gut kryst. erhalten (Sievers, B. 21. 647); bei unpassendem Verhältnisse von  $\text{HgO}$ -Salz und Jodid bleibt  $\text{HgJ}_2$  als in beiden lösl. gelöst (Boullay).

Eigenschaften. Dimorph, je nach der T. roth oder gelb.

a) Roth. Das durch direkte Vereinigung der Elemente oder durch Fällung entstehende scharlachrothe Pulver kryst. aus mässig verd.  $\text{KJ}$ -Lsg. (Boullay; Mitscherlich, P. A. 28. 117), aus  $\text{ZnJ}_2$ -Lsg. (Inglis, Phil. Mag. 8. 17), aus siedender konz.  $\text{HCl}$ , die beträchtliche Mengen mit gelbgrüner Farbe löst, beim langsamen Erkalten in prächtig rothen, diamantglänzenden Kryst. von grünlichem Reflexe und seltener Grösse (Köhler, B. 1879. 608), besonders schön aus heisser  $\text{HNO}_3$  (Schlesinger, Rep. 25. 74), aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (Preuss; Sievert l. c.), aus siedendem Alk. beim Ueberleeren in ein ganz trockenes



Gefäss (Selmi, Instit. 1844. Nr. 534). Bei niederer T. schmelzende oder siedende Substanzen, mit Ausnahme von  $\text{CS}_2$ , geben rothe Kryst., bei höherer T. schmelzende oder siedende, z. B. S, geben gelbe Kryst. (Selmi. Cimento 1. 183). Tetragonal (Mitscherlich l. c.; Behrens bei Köhler l. c.). SG. 5,91 (Schiff, A. 111. 371), 6,2009 (Karsten), 6,231 bei 10 bis  $12^\circ$  (Clarke, Sill. [3] 16. 401), 6,250 (Filhol), 6,297 bei  $0^\circ$ , 6,276 bei  $126^\circ$  (Rodwell und Elder, Proc. R. Soc. 28. 284), 6,320 (Boullay). Schmilzt bei 253 bis  $254^\circ$  (Köhler l. c.), die ältere Angabe  $238,1^\circ$  (Warington, Phil. Mag. 21. 192) ist unrichtig; schmilzt zur blutrothen (Köhler), dunkelbernsteingelben (Warington) Flüss., die zur gelben Krystallmasse erstarrt, beim Abkühlen plötzlich und ruckweise lebhaft roth wird; beim völligen Erkalten etwa gelb gebliebene Kryst. werden durch Berührung, beim Erschüttern des Papiers, auf dem sie liegen, sofort roth (Mitscherlich). Dabei wird Wärme frei (Weber, P. A. 100. 127; Rodwell und Elder l. c.), für 1 Mol. gelbes  $\text{HgJ}_2$  beim Uebergang in rothes 3000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 239). Ohne Zersetzung flüchtig, sublimirt als gelbes  $\text{HgJ}_2$ , bei sehr vorsichtigem Erhitzen auch in rothen, quadratischen Octaëdern (Warington l. c.; Hayes, Sill. 16. 174). Nach Wyruboff (Bl. [3] 9. 291) sublimiren rothes und gelbes  $\text{HgJ}_2$  beim Erwärmen auf  $\text{Tn.}$ , die unter der Umwandlungs-T. liegen, d. i.  $130^\circ$  für Atm.-Druck,  $75^\circ$  im Vakuum, ohne ihren Zustand zu ändern; die Dämpfe der beiden Modifikationen haben ungleiches SG., beim Sublimiren in einem senkrecht stehenden Rohre kondensirt sich rothes  $\text{HgJ}_2$  im unteren Theile des Rohres, gelbes  $\text{HgJ}_2$  im oberen Theile; die durch Sublimation erhaltenen Kryst. des gelben  $\text{HgJ}_2$  sind mehrere Tage beständig; vergl. dagegen Berthelot (C. r. 117. 827), der die Existenz von dampfförmigem, rothem  $\text{HgJ}_2$  bestreitet; vergl. auch bei gelbem  $\text{HgJ}_2$  (Frankenheim l. c.). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}, \text{J}^2) = 34310$  cal., für  $(\text{Hg}^2\text{J}^2, \text{J}^2) = 20180$  cal., für  $(\text{HgO}, \text{H}^2\text{J}^2 \text{ Gas}) = 84070$  cal., für  $(\text{HgCl}^2\text{Aq}, \text{K}^2\text{J}^2\text{Aq}) = 26750$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376); für  $\text{Hg}$  (flüss.) +  $\text{J}_2$  (fest) =  $\text{HgJ}_2$  (roth) 34000 cal., für  $(\text{HgO} + 2\text{HJ})$  für 1 Aeq. rothes  $\text{HgJ}_2$  bei  $15^\circ$  46400 cal. (Berthelot l. c.). Brechungsexponent für die Lsg. in KJ bei SG. 2,77 und  $18^\circ$  für die Linie A 1,628, B 1,637, C 1,641, D 1,654, E 1,673, F 1,693 (Liveing, P. A. [2] Beibl. 4. 610). Sehr wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 Thl. in 150 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Wurtz, Dict. 2. 547); 1000 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17,5^\circ$  lösen 0,0403  $\text{HgJ}_2$ , nach Zusatz von 10% Alk. von  $99^\circ$  die doppelte Menge (Bourgoin, A. ch. [6] 3. 429); die Lsg. scheidet Kryst., wahrscheinlich von  $\text{HgO}$ , ab (Saladin, J. Ch. méd. 7. 530). Lösl. in vielen Säuren, besonders  $\text{HCl}$  und  $\text{HJ}$ , fast unlösl. in verd.  $\text{HNO}_3$ , reichlich lösl. in heisser, konz.  $\text{HNO}_3$ , lösl. in  $\text{KCl}$ -Lsg., in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Wittstein),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Brett),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , bernsteinsäurem Ammonium (Wittstein); aus der Lsg. von 1 Thl.  $\text{HgJ}_2$  in 10 Thln.  $\text{KCl}$  kryst. es gelb, wird aber bald roth (Boullay, A. ch. 34. 364); die Lsg. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt (Böttger). Lösl. in Jodidlsgn., in Lsgn. von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Lösl. in heissem Alk., wösl. in Ae., lösl. in heissem  $\text{CS}_2$ ; in kochendem Essigsäureanhydrid ist so viel lösl., dass kleine Kryst. entstehen (Rosenfeld, B. 1880. 1475); lösl. in 340 Thln. Glycerin (Farley, Mon. scient. [3] 9. 685); in kaltem Benzol wösl., reichlicher lösl. in heissem (Franchimont, R. 1. 55).



Besitzt antiseptische Wirkung; zur Verhinderung der Fäulniss von 1 l Bouillon sind 0,025  $\text{HgJ}_2$  erforderlich (Miquel, Mon. scient. [3] 14. 170); die Wirkung ist schwächer als die von  $\text{HgCl}_2$  und Phenol, vermag aber in Verdünnungen von 1:30000 die Entwicklung und Vermehrung gewisser Mikroorganismen zu verhindern (von Leer, Cbl. f. mediz. Wissensch. 25. 974).

b) Gelbes  $\text{HgJ}_2$ . Bildung. Beim Schmelzen und Erstarren von rothem  $\text{HgJ}_2$ , beim Sublimiren desselben, auch schon in T. weit unter dem S. (Mitscherlich), bei ca.  $150^\circ$  (Oppenheim; Wurtz, Dict. 1872. 2. 346); schon bei  $126^\circ$  tritt Gelbfärbung, kurz vor dem Schmelzen braunrothe Färbung ein, das geschmolzene, in der Farbe dem Br ähnlich, erstarrt rothbraun, wird dann gelb, bei  $126^\circ$  wieder scharlachroth, während dieser Umwandlung weisen hörbare, krachende Geräusche auf intramolekulare Bewegungen hin, es wird dabei Wärme absorbirt (Rodwell und Elder l. c.); während bis  $126^\circ$  die Ausdehnung regelmässig ist, erfolgt beim Uebergang der rothen Modifikation in die gelbe auch ohne T.-Steigerung plötzliche Zunahme des Vol., von da ab ist die Ausdehnung wieder regelmässig, aber grösser als vor der Aenderung des Molekularzustandes, bis zum S., bei dem starke Volumen-Vergrösserung eintritt (Rodwell und Elder l. c.). Beim Füllen der alkoholischen Lsg. des rothen  $\text{HgJ}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , auch der  $\text{HgO}$ -Salze mit KJ entsteht anfänglich gelbes, alsbald in rothes übergehendes  $\text{HgJ}_2$  (Warrington l. c.); die alkoholische Lsg. bildet beim Eingiessen in  $\text{H}_2\text{O}$  eine durch Neutralsalze und Säuren sich klärende, gelbe Emulsion (Selmi, Instit. 1844. Nr. 534), scheidet nach einigen Stunden gelbe, rhombische Tafeln ab (Schiff, A. 111. 371); beim Eingiessen in angesäuertes  $\text{H}_2\text{O}$  ist die Fällung um so röthlicher, je wärmer, um so gelber, je kälter das  $\text{H}_2\text{O}$  ist (Selmi l. c.); ein Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die alkoholische Lsg. gebracht, veranlasst Abscheidung von gelbem, HCl oder Essigsäure von rothem,  $\text{HNO}_3$  von beiden zugleich (Selmi l. c.); nach längerem Stehen wird die alkoholische Lsg. durch  $\text{H}_2\text{O}$  roth gefällt (Reynoso, C. r. 39. 696), wird selbst nach 15 Monaten noch gelb gefällt (Schiff l. c.); durch Druck geht gelbes in rothes  $\text{HgJ}_2$  über (Spring, B. 1882. 595). Kryst. rhombisch, auch rhombische Blättchen (Schiff, Jörgensen), ist doppelbrechend (Schiff); die Kryst. sind bei gewöhnlicher T. beständig, gehen aber durch geringfügige Ursachen in rothe über und bilden Pseudomorphosen (Hayes l. c.), bleiben mehrere Tage, nach dem Abkühlen selbst bei Berührung mit fremden Körpern gelb, nehmen sodann von selbst wieder die rothe Farbe an; der Dampf der gelben und rothen Kryst. ist verschieden (Frankenheim, J. pr. 16. 4); die Umwandlung ist unter dem Mikroskop beobachtet ruckweise, erscheint durch eine einer Seitenkante oder einer Diagonale des Blättchens parallele Linie begrenzt (Warrington l. c.). Vergl. über Existenz von rothem und gelbem  $\text{HgJ}_2$  in Dampfform oben bei rothem  $\text{HgJ}_2$  (Wyrouboff l. c. und Berthelot l. c.). SG. des gelben bei  $126^\circ$  6,225, des erstarrten bei  $200^\circ$  6,179, des flüss. 5,286 (Rodwell und Elder); der Sied. zwischen  $339$  und  $359^\circ$  (Carnelley und Williams, Soc. 33. 281). D. 15,6 bis 16,2 (Mitscherlich l. c.), 15,89 bei  $17,6^\circ$ , 14,90 bei  $15,4^\circ$ , 14,82 bei  $16^\circ$ , berechnet 15,712 (Troost, C. r. 95. 135). Die Bildungswärme aus  $\text{Hg}$  (flüss.) +  $\text{J}_2$  (fest) =  $\text{HgJ}_2$  (gelb) = 34000 cal., aus  $\text{HgO}$  +  $2\text{HJ}$  = 43400 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29.



231). Das Leitungsvermögen des geschmolzenen  $\text{HgJ}_2$  für den Strom ist gleich dem von  $\text{HgCl}_2$  (Clark, Ch. N. 51. 261).

Durch Erhitzen von  $\text{HgJ}_2$  über die T., bei der vollständige Verflüchtigung erfolgt, tritt Dissociation unter Freiwerden von dampfförmigem J ein, die an der Peripherie des Kolbens sich zeigende violette Farbe verschwindet in der kälteren Mitte (Deville, C. r. 62. 1157); die Menge des freien J nimmt mit steigender T. zu, bei  $665^\circ$ , dem Sied. des Se, und 750 mm beträgt die Dissociationsspannung ca. 150 mm, somit ist der fünfte Theil der vorhandenen Mol.  $\text{HgJ}_2$  dissociirt (Troost, C. r. 98. 807). Au-Blech wird bei der Dissociations-T. im  $\text{HgJ}_2$ -Dampf gebleicht und zerreiblich (Debray, C. r. 66. 1339). Bei der Elektrolyse entsteht  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ; das freiwerdende J ist jedoch schwer nachweisbar, da sowohl  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , wie J im geschmolzenen  $\text{HgJ}_2$  lösl. sind (Clark, Phil. Mag. [5] 20. 37). Cl zersetzt in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{JCl}_3$  (Filhol);  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  löst beim Erwärmen, beim beginnenden Sieden scheidet sich  $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2$  ab,  $\text{HgCl}_2$  bleibt gelöst (Rammelsberg, P. A. 48. 182); HJ löst unter Bildung von Verbindungen (vergl. unten);  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löst es leicht, beim Erwärmen wird Zinnober, frei von  $\text{HgJ}_2$ , abgeschieden (Field, Soc. [2] 1. 28), in der Lsg. kann ein Salz  $\text{HgJ}_2$ .  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2$  analog dem entsprechenden Cyanid angenommen werden (Eder und Ulm, M. 3. 197). P gibt in alkoholischer Lsg. einen gelblichen Niederschlag nach:  $8\text{HgJ}_2 + 6\text{P} = 4\text{PJ}(\text{HgJ})_2 + 2\text{PJ}_2$ ; derselbe zerfällt beim Erhitzen nach:  $2\text{PJ}(\text{HgJ})_2 = 2\text{HgJ}_2 + \text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{P}_2$ , mit dem im Alk. enthaltenen  $\text{H}_2\text{O}$  weiterhin unter Bildung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , HJ und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (Venturoli, L'Orosi 13. 295); Sb und Bi zersetzen beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise unter Bildung ihrer Jodide (Berthémot, J. Ph. 14. 610); Sn bildet zum Theil Zinnamalgam, zum Theil  $\text{SnJ}_2$  (Berthémot l. c.);  $\text{SnCl}_2$  entzieht zuerst J bis zur Bildung von  $\text{Hg}_4\text{J}_6$  und  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , zuletzt von Hg (Labouré). K entzieht beim Zusammenreiben unter Feuererscheinung alles J (Rammelsberg l. c.), fixe Alkalien scheiden  $\text{HgO}$ , bei stärkerer Verdünnung auch Oxyjodid ab neben in Lsg. bleibenden Doppeljodiden (Rammelsberg l. c.), Alkalikarbonate wirken ebenso;  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  wirken beim Kochen nicht ein (Berthémot, J. Ph. 14. 186); Zn bildet Zinkamalgam und  $\text{ZnJ}_2$  (Berthémot l. c.), Cd ein Doppeljodid, Pb gibt  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und  $\text{PbJ}_2$ , Cu zuerst  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , weiterhin Hg neben  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , Ag gibt  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und  $\text{AgJ}$ , Fe anfangs  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , später besonders beim Erwärmen Hg neben  $\text{FeJ}_2$  (Berthémot l. c.).

**Quecksilberoxyjodid**  $\text{HgJ} \cdot 3\text{HgO}$  entsteht beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten; beim Erhitzen von  $\text{HgJ}_2$  mit verd.  $\text{KOH}$ -Lsg., gewöhnlich neben freiem  $\text{HgO}$  als gelbbraunes Pulver, das sich bei  $120^\circ$  getrocknet mit  $\text{NH}_3$  nach:  $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{HgO} + 2\text{NH}_3 = 2\text{NHg}_2\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$  umsetzt (Rammelsberg, P. A. 48. 182; Weyl, P. A. 131. 524).

### Verbindungen des $\text{HgJ}_2$ .

**$\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  oder  $\text{HgJCl}$ .** Beim Lösen von  $\text{HgJ}_2$  in siedender wässriger Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  (Liebig, Schw. 49. 252; Boullay, A. ch. 34. 340; Larroque, N. J. Ph. 4. 15) bildet sich nur wenig  $\text{HgJCl}$

(Köhler, B. 1879. 1187), reichlich dagegen beim Erhitzen der beiden Salze im geschlossenen Rohre auf 140 bis 160°, bis kein unverändertes  $\text{HgJ}_2$  mehr sichtbar ist, als grossblättrige, citronengelbe Krystallmasse, die nach 12 Stunden vollkommen roth wird. Die rothe Modifikation kryst. in tetragonalen Prismen, die gelbe ist rhombisch (Behrens bei Köhler l. c.), die von Groth (B. 1869. 574) angenommene Isodimorphie der Hg-Halogene damit bestätigt. Wird beim Erhitzen auf 125° citronengelb, schmilzt bei 153° zur goldgelben Flüss. vom Erstarrungspunkt 146°, beginnt unter 315° zu sublimiren. Sied. 315°. Die erstarrte Masse bleibt mehrere Tage gelb, sodann beginnt von einzelnen Punkten aus Rothfärbung, die rasch fortschreitet. In heissem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wösl., zum Theil unter Zersetzung; in heissem Alk. ziemlich lösl.; in physiologischer Beziehung dem  $\text{HgCl}_2$  sehr nahestehend. Cl zersetzt in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{JCl}_3$ , HCl verändert es nicht, ist in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  unzersetzt sublimirbar; die Lsg. in HCl wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  zeisiggelb, wahrscheinlich als  $\text{ClHg.S.HgJ}$  gefällt;  $\text{NH}_3$  wird unter Bildung eines grauen Pulvers verschluckt (Köhler l. c.).

**$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$**  bildet sich beim Kochen von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit J und  $\text{H}_2\text{O}$ , bis keine J-Dämpfe mehr entweichen, und Erkalten der Flüss. als kleine, gelbe, in einigen Tagen roth werdende Kryst. (Selmi, Instit. 1844. Nr. 523; Riegel, J. Ph. 11. 396). Aus wässriger oder alkoholischer J-Lsg. scheiden sich nach Zusatz von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. bis zur Entfärbung und Abdampfen der Flüss. weisse, seideglänzende, federartig vereinigte Nadeln von J-haltigem  $\text{HgCl}_2$  ab, bei J-Ueberschuss sind sie röthlich gefärbt durch  $\text{HgJ}_2$ , das durch  $\text{H}_2\text{O}$  abgetrennt werden kann (Lassaigne, A. ch. 63. 106).

**$\text{HgJ}_2 + \text{AgCl}$** . Beim Mischen äquivalenter Mengen der beiden Körper verschwindet die Farbe des  $\text{HgJ}_2$  bald, macht einer gelben Platz; die Verbindung ist wahrscheinlich  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgCl}$  (Carey Lea, Sill. [3] 7. 34). Dieselbe scheint auch auf Zusatz von wenig  $\text{AgNO}_3$  zu Nessler'schem Reagens zu entstehen (Orme, Ch. N. 30. 205).

**$\text{HgJ}_2 + \text{HJ}$** . Konz. HJ löst beim Erwärmen äquimolekulare Mengen von  $\text{HgJ}_2$ , von dem beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  die Hälfte ausfällt, die Lsgn. enthalten sonach  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HJ}$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{HJ}$ . Beim Abkühlen der heissen unverd. Lsg. kryst. zuerst  $\text{HgJ}_2$ , dann gelbe, durchsichtige Nadeln, die in warmer, trockener Luft in rothes  $\text{HgJ}_2$  übergehen, auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Entzug von HJ zersetzt werden (Boullay, A. ch. 34. 340). Die Wärmeentwicklung beim Zusammenkommen von  $\text{HgJ}_2$  (fest) mit 4HJ ist bei 10° = 5600 cal., mit 8HJ = 5800 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231). Die Lsg. von  $\text{HgJ}_2$  in mässig konz. HJ wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht gefällt (Kekulé, Spl. 2. 101).

**$\text{HgJ} \cdot \text{KJ} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$** . Bildung. Durch Sättigen von heisser, verd. KJ-Lsg. mit  $\text{HgJ}_2$ , Trennen von dem beim Erkalten zuerst kryst., überschüssigen  $\text{HgJ}_2$  und weitere Krystallisation (Boullay l. c.), auch durch Lösen von  $\text{HgJ}_2$  in kalter KJ-Lsg. und Krystallisation über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Bonsdorff, P. A. 17. 265). Beim Sättigen von KOH-Lsg. mit  $\text{HgJ}_2$  neben sich ausscheidendem  $\text{HgO}$ ; aus der Lsg. kryst. zuerst  $\text{HgJ}_2$ , dann das Doppelsalz (Berthelot, J. Ph. 14. 186). Durch Kochen von  $\text{HgO}$  oder  $\text{Hg}_2\text{O}$  mit KJ-Lsg. neben frei werdendem KOH, bei  $\text{Hg}_2\text{O}$  auch neben metallischem Hg, bei überschüssigem  $\text{Hg}_2\text{O}$  von metallischem Hg und  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  (Berthelot l. c.). Beim Abdampfen der Lsg. von



$\text{HgCl}_2$  in KJ und Ausziehen mit Alk. unter Zurücklassung von KCl (Bonsdorff l. c.). Durch Schütteln einer alkoholischen Lsg. von J in KJ mit Hg; überschüssiges J wird als  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  abgeschieden (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 357).

Eigenschaften. Lange, gelbe Säulen, getrocknet etwas grünlich, giebt beim Erhitzen etwas  $\text{H}_2\text{O}$  ab, schmilzt weiterhin zur rothen Flüss., entlässt das  $\text{HgJ}_2$  (Boullay l. c.); nach schwächerem Erhitzen ist es eine gelbe, ölige Flüss., die zur grüngelben, strahligen Masse erstarrt, nach stärkerem Erhitzen braun, körnig erstarrt, erst bei noch stärkerem Erhitzen dunkelbraun wird und  $\text{HgJ}_2$  abgibt (Brandes und Böhm, N. Br. Arch. 23. 175). SG. 4,289 bei  $23,5^\circ$ , 4,254 bei  $22^\circ$  (Clarke, Sill. [3] 16. 401). Bildungswärme aus  $\text{HgJ}_2$  (roth) + KJ = 2300 cal., aus  $\text{HgJ}_2$  (gelb) + KJ = 5300 cal., für wasserfreies Salz aus  $\text{HgJ}_2$  (roth) + KJ = 2100 cal., aus  $\text{HgJ}_2$  (gelb) + KJ = 5100 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 201). Lösl. ohne Zersetzung in starkem Alk., auch Ae. (Boullay, Berthelot); die beiden Lsgn. lassen sich mischen, ohne einen Niederschlag zu geben, aus Lsgn. in 70%igem oder verdünnterem Alk. kryst.  $\text{HgJ}_2$  aus (Brandes und Böhm).  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter Abscheidung von ungefähr der Hälfte des  $\text{HgJ}_2$  und Bildung von  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  (Boullay); in trockener Luft unveränderlich, wird das feste Salz in mit Wasserdampf ges. Luft feucht (Brandes und Böhm). Cl zersetzt es, schliesslich unter Bildung von KCl, verd. Säuren scheiden  $\text{HgJ}_2$  vollständig ab (Boullay). Beim Erhitzen mit Cu oder Fe dest. das Hg ganz ab (Boullay). Konz.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  löst das Doppelsalz, jeden einzelnen Bestandtheil dagegen nicht;  $\text{H}_2\text{O}$  fällt aus dieser Lsg.  $\text{HgJ}_2$  (Berthelot).

$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  ist in der Lsg. von  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten; diese giebt beim Abdampfen eine gelbliche Masse, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  KJ abscheidet, das sich beim Schütteln wieder löst (Boullay l. c.); die wässrige Lsg. giebt Nadeln von  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$  und Würfel von KJ, ist somit nur eine Lsg. des ersteren in KJ (Souville, J. Ph. 26. 475; Labouré, N. J. Ph. 4. 330). Aus einer übersättigten Lsg. von  $\text{HgJ}_2$  in KJ scheidet  $\text{HgJ}_2$ , nicht KJ, kryst. Salz, wohl  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$ , ab (Thomson und Bloxam, Soc. 41. 379). Konz. Lsg. hat SG. 2,8; durch Herabsetzen desselben durch Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so dass ein Körper, dessen SG. bestimmt werden soll, eben darin schwebt, kann dasselbe direkt aus der Verdünnung gefunden werden (Joly, P. A. [2] Beibl. 11. 1). Bildungswärme für  $(\text{HgJ}_2, \text{K}^2\text{J}^2\text{Aq}) = 37760$  cal., für  $(\text{HgJ}_2, \text{K}^2\text{J}^2) = 3040$  cal., für  $(\text{HgJ}_2, \text{K}^2\text{J}^2\text{Aq}) = 3450$  cal. (Thomson, Thermochem. Unters. 3. 376).

$\text{HgJ}_2 + \text{NaJ}$ . Ges. Lsg. von  $\text{HgJ}_2$  in NaJ giebt beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grosse, schwefelgelbe, rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen (Bonsdorff, P. A. 17. 266). Durch Lösen von  $3\text{HgJ}_2$  in heisser Lsg. von  $2\text{NaJ}$  und Abkühlen scheidet sich  $\text{HgJ}_2$  ab; die bleibende Lsg. giebt eine gelbe Masse, aus der durch Reiben, Abkühlen, Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HgJ}_2$  abgeschieden wird; das Filtr. davon liefert lange, sehr zerfliessliche Nadeln (Boullay l. c.); auch das durch Kochen von  $\text{HgJ}_2$  mit wässriger oder alkoholischer Lsg. von NaOH oder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., ebenso das durch Kochen von  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$  mit NaJ-Lsg. dargestellte Doppelsalz ist nicht krystallisirbar, sehr zerfliesslich (Berthelot l. c.).

$\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Beim Erwärmen lösen sich  $3\text{HgJ}_2$  in  $2\text{NH}_4\text{J}$ .

beim Abkühlen scheidet sich  $\text{HgJ}_2$  als solches ab, die Mutterlauge gibt luftbeständige, gelbe Nadeln des Doppelsalzes. Wird im Vakuum unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  orangegelb, schmilzt in mässig hoher T., entwickelt unter Aufkochen  $\text{H}_2\text{O}$ , wird dabei dicklich, dunkelroth, erstarrt zu Kryst. des wasserfreien Doppelsalzes, das allmählich die Farbe von  $\text{HgJ}_2$  annimmt; in höherer T. zum Theil unzersetzt sublimirbar.  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter Abscheidung von  $\text{HgJ}_2$ , in Lsg. bleibt weniger als 1  $\text{HgJ}_2$  auf 2  $\text{NH}_4\text{J}$ ; die Lsg. gibt wieder Kryst. des ursprünglichen Doppelsalzes, die Mutterlauge enthält  $\text{NH}_4\text{J}$  (Boullay, A. ch. 34. 345). Für das Salz  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$  fanden Deville und Troost (Institut. 1866. 210) die D. 6,49 bei  $350^\circ$  und 6,38 bei  $440^\circ$ .

$\text{HgJ}_2 + \text{CaJ}_2$ . In der Wärme mit  $\text{HgJ}_2$  ges.  $\text{CaJ}_2$ -Lsg. scheidet beim Abkühlen einen Theil  $\text{HgJ}_2$  ab; das Filtr. davon gibt beim Verdunsten Kryst., aus denen  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HgJ}_2$  abscheidet, und eine zur gelben Masse eintrocknende Lsg. (Boullay l. c.); beim Kochen von  $\text{HgJ}_2$  mit  $\text{CaO}$  und Alk. entstehen gelbliche Nadeln (Berthémot l. c.).

$\text{HgJ}_2 + \text{SrJ}_2$  entsteht durch Sättigen der wässerigen Lsg. von  $\text{SrJ}_2$  mit  $\text{HgJ}_2$  in der Wärme, Abfiltriren des beim Abkühlen sich abscheidenden  $\text{HgJ}_2$  und Verdunsten in gelblichen, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Kryst. (Boullay); auch durch Kochen von  $\text{HgJ}_2$  mit  $\text{SrO}$ -Lsg. (Berthémot).

$\text{HgJ}_2 + \text{BaJ}_2$  wird wie das vorige erhalten; möglicherweise existiren zwei Salze (Boullay).

$\text{HgJ}_2 + \text{MgJ}_2$ , wie die vorigen zu erhalten; grüngelbe Nadeln, wahrscheinlich  $2\text{HgJ}_2 \cdot \text{MgJ}_2$ , aus denen  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HgJ}_2$  abscheidet und in Lsg. bleibendes  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{MgJ}_2$  bildet (Boullay).

$\text{HgJ}_2 + \text{ZnJ}_2$ , gelbe, sehr zerfliessliche, rhombische Kryst. (Bonsdorff); 1 Mol.  $\text{ZnJ}_2$ -Lsg. nimmt in der Wärme nahezu 2 Mol.  $\text{HgJ}_2$  auf, von denen ein Theil beim Abkühlen, mehr noch durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz abgeschieden wird (Boullay).

$3\text{HgJ}_2 \cdot \text{CdJ}_2$ . In heisser  $\text{CdJ}_2$ -Lsg. gelöstes  $\text{HgJ}_2$  kryst. zuerst als solches aus, dann folgen goldfarbene, in Alk. lösl. Blättchen des Doppelsalzes (Clarke und Kebler, Am. 5. 235); durch Reiben von  $\text{Cd}$ -Feilspähnen mit feuchtem  $\text{HgJ}_2$  bilden sich kleine gelbweisse, sehr lösl. Blättchen (Berthémot, J. Ph. 14. 613).

$\text{HgJ}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{J}_2$  entsteht durch Fällung der Lsg. von  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  mit  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{SO}_2$  als rother Niederschlag, der bei  $70^\circ$  schwarz, beim Abkühlen wieder roth wird; ein Gemenge von  $\text{HgJ}_2$  mit wenig  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  verhält sich ebenso (Meusel, B. 3. 123); entsteht auch aus heisser Lsg. des  $\text{Hg}$ -Doppelsalzes mit  $\text{CuSO}_4$  allein; kalte Lsg. von  $\text{KJ}$  entzieht langsam, siedende rasch das  $\text{HgJ}_2$  unter Zurücklassung von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  (Caventou und Wilm, Bl. [2] 13. 194, 220). Der wie vorstehend erhaltene Niederschlag wird zur Entfernung des freien  $\text{J}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. gewaschen und aus siedender  $\text{HCl}$  umkryst.; krapprothe Blättchen, beim Zerreiben hochroth, bei  $70^\circ$  und darüber chokoladebraun, beim Abkühlen unter  $80^\circ$  wieder roth, bis  $100^\circ$  unzersetzlich, bei  $150^\circ$  entweicht  $\text{HgJ}_2$  (Hess, D. 218. 183).

$2\text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{J}_2$  bildet sich durch Füllen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{HJ}$  oder  $\text{KJ}$  und Stehenlassen, bis der ursprünglich grüne Niederschlag gelb geworden ist (Boullay); durch Füllen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit einer Lsg. von  $\text{J}$  in  $\text{KJ}$ , wobei zuerst  $\text{HgJ}_2$  sich ausscheidet, das beim Schütteln gelb wird; bei Ueberschuss von  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$  bleibend sich bilden-



des  $\text{HgJ}_2$  kann durch Alk. ausgezogen werden; durch Zusammenreiben von  $3\text{HgJ}_2$  mit  $1\text{Hg}$  und etwas Alk.; beim Sublimiren von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  (Boullay).

Gelbes Pulver, das bei jedesmaligem Erhitzen roth wird (Colin); in höherer T. schmilzt es, wird dunkelkarminroth, sublimirt in ebenso gefärbten Kryst., die beim Abkühlen gelb werden (Inglis, Phil. Mag. 8. 17). Färbt sich am Lichte dunkel, grünlich (Colin, Inglis l. c.), unter  $\text{H}_2\text{O}$  im Dunkeln unverändert, im Lichte bildet sich etwas  $\text{HgJ}_2$ . HJ und lösl. Jodide lösen zuerst  $\text{HgJ}_2$ , das zurückbleibende  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  spaltet sich in sich lösendes  $\text{HgJ}_2$  und metallisches Hg (Boullay). Alk. löst kein  $\text{HgJ}_2$ , somit ist es kein Gemenge (Boullay).

**Quecksilberhyperjodid**  $\text{HgJ}_4$  entsteht durch Fällung einer auf  $50^\circ$  erw. alkoholischen Lsg. von  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$  mit überschüssiger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg., Zusatz von kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und Stehenlassen während einer Viertelstunde; der braune krystallin. Niederschlag ist thunlichst rasch mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, enthält nur sehr geringe Mengen von  $\text{HgJ}_2$ ; beim langsamen Abkühlen der heiss gemischten Lsgn. bilden sich grössere, rhombische Tafeln, die aber stets mit rothem oder gelbem  $\text{HgJ}_2$  gemengt sind. Die rhombischen Kryst. entsprechen vollständig denen des gelben  $\text{HgJ}_2$ , sind häufig Zwillinge, absorbiren das polarisirte Licht kräftig. An der Luft, ebenso beim Trocknen, geben sie allmählich J ab; beim längeren Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzen sie sich. KJ löst sofort. Zn und  $\text{H}_2\text{O}$  bilden rasch  $\text{ZnJ}_2$  neben Hg, Alk. zersetzt sofort unter Bildung von rothem  $\text{HgJ}_2$  (Jørgensen, J. pr. [2] 2. 347).

**Mercurjodat**  $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$  wird aus Hg und konz.  $\text{HJO}_3$ -Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Wärme neben  $\text{HgJ}_2$  erhalten (Ditte, A. ch. [4] 21. 28); beim Füllen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{HJO}_3$  oder  $\text{KJO}_3$  als weisser, perlmutterglänzender Niederschlag (Vauquelin). Die Fällung ist bei nicht zu grossem Ueberschuss von Säure vollständig (Rammelsberg, P. A. 44. 570). Enthält kein  $\text{H}_2\text{O}$ , verflüchtigt sich bei  $250^\circ$  (Lefort, J. Ph. 1845. 5) unter Zersetzung in  $\text{HgJ}_2$ , Hg und O (Rammelsberg l. c.); heisses  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es nicht, verd. HCl löst es leicht und vollständig unter Entwicklung von Cl; auch lösl. in verd. Lsg. von  $\text{HJO}_3$  (Pleischl).  $\text{NH}_3$  fällt aus der HCl-Lsg. Jodstickstoff,  $\text{HNO}_3$  ist in der Kälte ohne Wirkung, zersetzt in der Wärme unter Bildung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , CaO hält das J beim Glühen unvollständig,  $\text{CaO} + \text{KOH}$  hält es vollständig zurück (Lefort).

**Mercurijodat**  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  bildet sich aus frisch gefälltem, noch feuchtem  $\text{HgO}$  mit warmer  $\text{HJO}_3$ -Lsg. (Rammelsberg l. c.), mit überschüssiger  $\text{HJO}_3$ -Lsg. (Millon, A. ch. [3] 18. 367), durch Fällung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit Lsgn. von  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{NaJO}_3$  (Millon l. c.). Die  $\text{HgO}$ -Salze werden durch  $\text{HJO}_3$  und Jodate nicht gefällt (Pleischl, Rammelsberg);  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  werden gefällt wie das Nitrat (Cameron, Ch. N. 33. 253),  $\text{HgCl}_2$  wird nicht gefällt (Millon, Cameron). Entsteht ferner beim Erhitzen von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{J}_2\text{O}_5$  bis zur Entwicklung von JCl neben freiwerdendem J und O und Waschen des Rückstandes mit Alk. und  $\text{H}_2\text{O}$  (Millon), bei der Einwirkung von kochender  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,5 auf  $\text{HgJ}_2$ ;  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,4 gibt

etwas  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,3 bildet  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Kraut, B. 1885, 3461).

Weisses, amorphes Pulver, fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in  $\text{HNO}_3$ , lösl. in  $\text{HCl}$ , den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Cyaniden, auch Cyanaten der Alkalien,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ , unlösl. in  $\text{HFl}$ ,  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , Chloraten, Bromaten, Jodaten der Alkalien,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , auch Essigsäure (Cameron l. c.). Beim Lösen in  $\text{HCl}$  entweicht  $\text{Cl}$ , aus der Lsg. fällt  $\text{SnSO}_4$  rothes, in gelbes übergehendes  $\text{HgJ}_2$  (Rammelsberg).

**Mercurioerjodat**  $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$ , vielleicht  $4\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  entsteht durch Fällung der wenig freie  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit Lsg. von  $\text{NaJO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 134, 524), von  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Lautsch, J. pr. 100, 86). Gelber Niederschlag (Benckiser, A. 17, 259), wird bei  $100^\circ$  dunkler (Benckiser; Lautsch) zerfällt in höherer T. in rothes und gelbes  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}$  und  $\text{O}$ , verflüchtigt sich ohne Rückstand (Rammelsberg). Lösl. in  $\text{HCl}$ , beim Erwärmen unter Entwicklung von  $\text{JCl}$  und Bildung von  $\text{HgCl}_2$  (Lautsch);  $\text{NH}_3$  führt in ein schwarzes Pulver über (Lautsch);  $\text{HNO}_3$  löst es leicht, vollständige Ueberführung von  $\text{Hg}_2\text{O}$  in  $\text{HgO}$  erfolgt erst beim Kochen (Benckiser),  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus der Lsg.  $\text{HgS}$  ohne Abscheidung von  $\text{J}$  (Lautsch).

**Mercurioerjodat**  $5\text{HgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$  entsteht aus frisch gefälltem  $\text{HgO}$  und wässriger Lsg. von  $\text{HJO}_4$  (Rammelsberg l. c.); durch Fällung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , nicht von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Lautsch l. c.). Tieforangerothes, schweres Pulver (Rammelsberg; Lautsch); der Niederschlag aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ist angeblich weiss (Benckiser l. c.); durch Lösen in  $\text{HNO}_3$  und Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird es amorph, durch Fällen dieser Lsg. mit  $\text{NH}_3$  krystallin, abgeschieden (Lautsch); lösl. in  $\text{HCl}$ , weniger lösl. in  $\text{HNO}_3$ ; überschüssiges  $\text{NH}_3$  löst gleichfalls;  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus der  $\text{HNO}_3$ -Lsg.  $\text{HgS}$  ohne Abscheidung von  $\text{J}$  (Lautsch).

$10\text{HgO} \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{J}_2\text{O}_7$  fällt aus  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$  als lebhaft orangerother Niederschlag; das Filtr. enthält viel  $\text{Hg}$  gelöst, gibt beim Konzentriren Kryst. von  $\text{KJO}_4$ . Der mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschene Niederschlag behält beim Trocknen seine Farbe, zerfällt beim Erhitzen in  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{KJ}$ ; in  $\text{HNO}_3$  beim Erwärmen schwerlösl.,  $\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der Lsg. das Doppelsalz unverändert,  $\text{KOH}$  zersetzt sie unvollständig (Rammelsberg l. c.).

## Quecksilber und Fluor.

**Quecksilberfluorür**  $\text{Hg}_2\text{Fl}_2$  wird erhalten durch Zersetzung von  $\text{AgFl}$ -Lsg. mit frisch gefälltem, überschüssigem  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und Abdampfen der Lsg. (Finkener, P. A. 110, 142); beim Eintragen von frisch gefälltem  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  in wässrige  $\text{HFl}$ , wobei anfangs vollständige Lsg., späterhin Abscheidung von  $\text{Hg}_2\text{Fl}_2$  als schweres Krystallpulver erfolgt. Dasselbe ist mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, zwischen Papier zu pressen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KOH}$  zu trocknen (Finkener l. c.).

Gelbes, krystallin. Pulver; aus sehr verd.  $\text{HFl}$  kleine bis grössere,



gelbe, mit einander verwachsene, undeutliche Kryst. scheinbar regulär. Kann bis ca.  $260^{\circ}$  ohne Zersetzung erh. werden, darüber hinaus sublimiert Hg; das Glas, in dem erh. wird, wird stark angeätzt. Färbt sich an der Luft, wahrscheinlich durch die Feuchtigkeit derselben, wie unter Einwirkung des Lichtes schwarz, wird durch  $H_2O$  unter Bildung von  $Hg_2O$  und  $HFl$ , in der sich unzersetztes  $Hg_2Fl_2$  löst, zersetzt;  $Cl$  zersetzt es nicht merklich (Moissan, J. Ph. Ch. [5] 20. 433);  $NH_3$  fällt aus der Lsg. in  $HFl$  einen schwarzen, bald grau werdenden Niederschlag; die Zersetzung ist bei Behandlung von trockenem  $Hg_2Fl_2$  mit  $NH_3$  unter tüchtigem Umrühren vollständig; trockenes  $Hg_2Fl_2$  schwärzt sich in  $NH_3$ -Gas, dasselbe wird angeblich unter Bildung von  $2NH_3 \cdot Hg_2 \cdot Fl_2$  aufgenommen (vergl. bei Dimercuroammoniumverbindungen); lösl. in verd.  $HNO_3$ ;  $KOH$  fällt aus der Lsg. in  $HFl$   $Hg_2O$  (Finkener l. c.).

**Quecksilberfluorid**  $HgFl_2 \cdot 2H_2O$  entsteht durch Lösen von Hg in konz.  $HFl$  und langsames Verdunsten (Frémy, A. ch. 47. 38); wird auf diese Art nicht erhalten (Finkener, P. A. 110. 628); bildet sich beim Eintragen von trockenem  $HgO$  in viel konz.  $HFl$ , wobei eine feste, weisse Masse von  $HgFl_2$ , die leicht etwas  $HgO$  enthält, entsteht (Finkener); aus  $HgFl_2 \cdot HgO \cdot H_2O$  durch wiederholte Behandlung mit  $HFl$ , wobei das Oxyfluorid plötzlich in eine feste, weisse, krystallin. Masse übergeht. Verliert über  $H_2SO_4$  alles Krystallwasser, bei  $50^{\circ}$  ausser  $H_2O$  auch  $HFl$  und geht dabei in  $HgFl_2 \cdot HgO$  über. In trockener Luft auch im Lichte unveränderlich;  $H_2O$  zersetzt selbst in der Kälte nahezu vollständig in  $HFl$  und einen orangegelben, bald in fast  $HgFl_2$ -freies  $HgO$  übergehenden Körper;  $NH_3$  fällt aus der Lsg. in  $HFl$   $NH_2 \cdot Fl \cdot HFl \cdot H_2O$ ;  $HNO_3$  löst es (Finkener l. c.).

**Quecksilberoxyfluorid**  $HgFl_2 \cdot HgO \cdot H_2O$  bildet sich aus  $HgO$  und konz.  $HFl$  als hellpomeranzengelbes Pulver (Gay-Lussac und Thénard; Berzelius, P. A. 1. 35); beim Eintragen von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem  $HgO$  in  $HFl$  erfolgt anfangs unter Erwärmen Lsg., mehr  $HgO$  löst sich nicht, sondern geht in ein hellgelbes, krystallin. Pulver über, das zwischen Papier zu trocknen, dann über  $H_2SO_4$  und  $CaO$  zu stellen ist (Finkener); beim langsamen Abdampfen der Lsg. von  $HgO$  in  $HFl$ .

Orangegelbe Kryst. mit undeutlichen Flächen, zerrieben ein hellgelbes Pulver, bei  $100^{\circ}$  unveränderlich, in höherer T. färbt es sich unter Abgabe von  $H_2O$  dunkler; schmilzt unter Zersetzung und Abgabe des ganzen Hg.  $H_2O$  wirkt wie auf  $Hg_2Fl_2$ , verd.  $HNO_3$  löst es (Finkener l. c.).

### Quecksilber und Schwefel.

Abweichend von dem Verhalten des O gegen Hg ist nur eine S-Verbindung  $HgS$  bekannt; bei allen Reaktionen, bei denen die Bildung von  $Hg_2S$  erwartet werden sollte, so bei der Einwirkung von  $H_2S$ -Wasser auf  $Hg_2Cl_2$ , von  $(NH_4)SH$  auf  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ ,  $Hg_2 \cdot (C_2H_3O_2)_2$ , wird nur ein Gemenge von  $HgS$  und Hg erhalten; durch

Erhitzen desselben mit konz.  $\text{HNO}_3$ , mit rauchender Säure schon in der Kälte, bildet sich weisses, in  $\text{HNO}_3$  unlösl.  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , die Lsg. enthält neben Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reichlich  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Barfoed, J. pr. 93. 230); der schwarze Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Sulfiden galt früher als  $\text{Hg}_2\text{S}$  (Berzelius; Brande, Soc. 18. 292).

Nach Antony und Sestini (G. 24. I. 193) soll  $\text{Hg}_2\text{S}$  bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salze unter  $0^\circ$  entstehen, auch nur unter  $0^\circ$  beständig sein, bei Tn. über  $0^\circ$  in  $\text{HgS}$  und  $\text{S}$  zerfallen.

### Quecksilbersulfid.

$\text{HgS}$ ; MG. 231,78; 100 Thle. enthalten 86,20 Hg, 13,80 S.

Geschichtliches. Der Zinnober war schon den Alten bekannt; Theophrast spricht 300 v. Chr. von natürlichem und künstlichem, versteht aber unter letzterem nur gereinigten natürlichen; die Darstellung aus Hg und S wird von Geber im 8. Jahrh. genau angegeben. Zu Agricola's Zeiten (erste Hälfte des 16. Jahrh.) wurde er in Venedig fabrikmässig dargestellt; die Bereitung des schwarzen  $\text{HgS}$  wurde Anfang des 17. Jahrh. von Turquet de Mayerne zuerst beschrieben (Kopp, Gesch. 4. 184).

Vorkommen. Natürlich als Zinnober in hexagonalen, rhomboedrisch-hemiëdrischen Kryst., auch amorph (Whitney und Morre, Sill. [3] 3. 36).

a) Kryst.  $\text{HgS}$ . Bildung. Bei der Absorption von Hg-Dämpfen durch S; im Vakuum erfolgt schon nach einigen Stunden Bildung von schwarzem, nach etwas längerer Zeit auch von rothem  $\text{HgS}$ , wenn diffuses Tageslicht bei T. nicht über  $26^\circ$  mitwirkt, auch in mit Luft gefüllten Gefässen unter gleichen Bedingungen, jedoch langsamer; bei gleichzeitiger Anwesenheit von J entsteht nur rothes  $\text{HgJ}_2$ , kein  $\text{HgS}$  (Schrötter, A. W. 66. 2. Abth. 79).

Darstellung. a) Auf trockenem Wege. Bei der Sublimation von Hg,  $\text{HgO}$ , auch  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  mit S; 6 Thle. Hg werden mit 1 Thl. S innig gemengt, das entstehende schwarze Pulver in eisernen Gefässen bei mässigem Feuer bis zum S. erh. und in irdenen Gefässen sublimirt. Das braunrothe Sublimat wird durch Zerreiben scharlachroth. Ueberschüssiger S entweicht als solcher, im Hg enthaltene Metalle bleiben als Sulfide im Rückstand; über Details bei der Sublimation nach dem alten Amsterdamer Verfahren vergl. Gmelin (Lehrb. V. Aufl. 3. 483), nach dem in Idria gebräuchlichen l. c., auch Mitscherlich (Lehrb. 1835. 2. 2. 402) und Miskze (D. 179. 376), über das chinesische Verfahren bei Gmelin (l. c. nach N. Edinb. J. of Sc. 2. 352). Der dem viel theureren chinesischen Zinnober eigenthümliche Stich ins Karmoisinrothe kann dem gelbstichigen, europäischen durch Sublimation mit 1%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , Kochen des fein zerriebenen, braunen Sublimates mit Schwefelleberlg., Digestion des gut ausgewaschenen Pulvers mit  $\text{HCl}$ , neuerliches Waschen und Trocknen ertheilt werden (Wehrle, Z. Phys. und verw. Wiss. 2. 27).



b) Auf nassem Wege bildet sich Zinnober aus schwarzem, amorphem  $\text{HgS}$  durch Einwirkung von  $\text{K}_2\text{S}_3$ , in der Kälte langsam, in der Wärme schnell;  $\text{K}_2\text{S}_3$  wirkt langsamer als  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  (Baumé, Chim. expér. 2. 466), das auch schöneren Zinnober gibt (Proust, Gilb. 25. 174). Mit den Polysulfureten von K, Na,  $\text{NH}_4$  bildet sich Zinnober aus mit S verriebenem  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ , Mercurius solubilis (Brunner, P. A. 15. 600); aus  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , das mit S ges., bei 40 bis 50°, um so rascher, je konzentrierter die Lsg.; die Farbe wird durch Digestion mit  $\text{KOH}$  noch lebhafter (Liebig, A. 5. 239; 7. 49); das aus  $\text{HgO}$ -Salzen gefällte amorphe  $\text{HgS}$  gibt mit Alkalihydrosulfiden um so leichter Zinnober, je höher die T. und je mehr S vorhanden (Gmelin); aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dargestelltes, amorphes  $\text{HgS}$  geht beim Eindampfen mit  $\text{K}_2\text{S}_x$  bis zur völligen Trockne in Zinnober über, der durch Waschen mit warmem  $\text{H}_2\text{O}$  völlig rein erhalten wird (Raab, N. Rep. Pharm. 24. 39). Die Umwandlung erfolgt durch Krystallisation in Folge der Löslichkeit des amorphen  $\text{HgS}$  in den Sulfiden (Fickentscher, Rep. 33. 429; Fleck, J. pr. 99. 247); in Folge der Bildung von  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S}$ , das sich unter Abscheidung von kryst.  $\text{HgS}$  zersetzt, worauf wieder Aufnahme von  $\text{HgS}$  erfolgt, u. s. f. Der auf nassem Wege erhaltene Zinnober ist viel reiner als der auf trockenem Wege dargestellte, der stets metallisches  $\text{Hg}$  enthält; Bildung erfolgt auch durch Zusatz von überschüssigem  $\text{HgS}$  zu einer zur Bildung des Doppelsulfides nicht hinreichend konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}$ , indem die T.-Differenzen zwischen Tag und Nacht Lsg. und Wiederabscheidung von  $\text{HgS}$  bewirken (Ditte, C. r. 98. 1271, 1380); in Folge der Löslichkeit in konz. Lsgn. von  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$ , nicht in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , und durch langsame Zersetzung dieser Lsgn. erfolgt Bildung von Zinnober, mitunter in Kryst. von bedeutender Grösse, bei rascher Zersetzung Abscheidung von amorphem  $\text{HgS}$  (de Koninck, Z. ang. Ch. 1891. 51). Schwarzes  $\text{HgS}$  wird durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. nicht verändert; aus  $\text{Hg}$ -Doppelsalzen scheidet sich beim Erwärmen mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  beim Eintritt saurer Reaktion schwarzes  $\text{HgS}$ , beim Erwärmen mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter 60° und neutraler Reaktion Zinnober, über 60° und saurer Reaktion gleichfalls schwarzes  $\text{HgS}$  aus (Fleck l. c.); durch Eingiessen von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. in überschüssiges verd.  $\text{NH}_4$ , Zufügen von mehr konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , als zur Lsg. erforderlich ist, und Erwärmen, Eindampfen bis zur Breikonsistenz entsteht Zinnober; bei 50 bis 60° bereitet ist das Produkt heller als der bei 90 bis 100° dargestellte Zinnober, am schönsten wird es bei 70 bis 80° erhalten; die  $\text{NH}_4$ -Salze scheinen auf Bildung und Farbe von Einfluss zu sein (Hansmann, B. 1874. 1746). Ueber Darstellung von Zinnober auf nassem Wege vergl. auch Kirchhoff (Scher. J. 2. 290), Buchholz (l. c. 9. 170; Cr. A. 1802. 1, 27), Döbereiner (Schw. 61. 380), Storch (Rep. 35. 107), Martius (Kastn. 10. 497), Firmenich (Polyt. Centrbl. 1851. 1205), Gautier-Bouchard (Rép. chim. appliquée 4. 273), Alsberg (Ch. N. 23. 73).

Eigenschaften. Durch Sublimiren dargestellter kryst. wie der natürliche hexagonal; Messungen siehe bei Schabus (A. W. 6. 2. Abth. 631); cirkularpolarisirend, stärker als Quarz (Descloizeaux, A. Min.

[5] 11. 261); wird auch auf nassem Wege, durch Krystallisation, aus der Lsg. von  $\text{HgS}$  in konz.  $\text{K}_2\text{S}$  in den gleichen Formen erhalten. Aus einer konz. Lsg. in  $\text{Na}_2\text{S}$  bei unvollständigem Abschluss der Luft nach mehreren Monaten werden 1 mm grosse Kryst. erhalten (de Koninck l. c.). Sublimirtes  $\text{HgS}$  stellt gewöhnlich faserige Massen dar. Farbe des natürlichen cochenilleroth bis braun, diamant- bis metallglänzend, halbdurchsichtig bis undurchsichtig, Farbe des künstlichen in Massen cochenilleroth, als Pulver scharlachroth. SG. des natürlichen 8,0 bis 8,1; des künstlichen, sublimirten 8,0602 (Karsten), 8,124 (Boullay). Wird beim jedesmaligen Erhitzen bräunlich, bei  $250^\circ$  braun, in noch höherer T. schwarz, beim Erkalten wieder scharlachroth, schmilzt bei weiterem Erhitzen und sublimirt. D. 5,51 (Mitscherlich, P. A. 29. 193). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}, \text{S}) = 16890$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376).

Schwärzt sich am Lichte, besonders durch freies  $\text{Hg}$  (Alsberg, Ch. N. 23. 73); der auf nassem Wege aus  $\text{Hg}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  bereitete Zinnober schwärzt sich viel rascher als sublimirtes, unter alkalischen Flüss. besonders schnell, unter reinem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr langsam, unter verd.  $\text{HNO}_3$  nicht (Heumann, B. 1874. 750). Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Flamme zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{Hg}$ . Wasserdampf in Glühhitze gibt viel  $\text{H}_2\text{S}$ , ein schwarzes Sublimat, viel  $\text{Hg}$ , kein  $\text{HgO}$  (Regnault). Im  $\text{Cl}$ -Gas verbrennt  $\text{HgS}$  zu  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Cl}$  entwickelnde Gemische zersetzen zu  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{S}$  (Field, Soc. 12. 158).  $\text{HBr}$  in konz. Lsg. entwickelt  $\text{H}_2\text{S}$ , beim Erwärmen erfolgt klare Lsg.  $\text{J}$  in  $\text{KJ}$ -Lsg. gibt bei sehr langer Digestion  $\text{HgJ}_2$ ,  $2\text{KJ}$  und  $\text{S}$  (Wagner, J. pr. 98. 23),  $\text{HJ}$  in konz. Lsg. löst in der Kälte, verd. erst beim Erwärmen unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  (Kekulé, Spl. 2. 101). Sulfide der Alkalien, auch der alkalischen Erden (de Koninck l. c.) lösen  $\text{HgS}$ ; die Lsg. ist vollständig bei dem Verhältniss  $\text{HgS}:2\text{Na}_2\text{S}$ ; lösl. auch in Gemischen von  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaHS}$ , nicht in reinem  $\text{NaHS}$  in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen, da alsdann unter Entweichen von  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Na}_2\text{S}$  gebildet wird; in der Lsg. sind Verbindungen von  $\text{HgS} + 1, 2, 4$ , vielleicht auch  $3\text{Na}_2\text{S}$  enthalten; durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  wird in Folge der Bildung von  $\text{NaHS}$   $\text{HgS}$  gefällt (Becker, Sill. [3] 33. 199). In den  $\text{Na}$ - und  $\text{NH}_4$ -Sulfosalzen von  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Wo}$ ,  $\text{Va}$  merklich lösl. (Storch, B. 1883. 2015).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet beim Kochen  $\text{HgSO}_4$ , neben  $\text{SO}_2$  (Brande, Soc. 18. 292);  $\text{HNO}_3$  ist selbst beim Erwärmen fast ohne Wirkung (Barfoed l. c.), selbst verd.  $\text{HNO}_3$  liefert braunes, gelbes, auch ganz weisses  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , das durch Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwarz wird (Torrey, Am. 7. 355),  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  lösen schon in der Kälte unter Abscheidung von  $\text{S}$ , Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HgO}$ -Salzen (Field l. c.).  $\text{Sb}$  entzieht in höherer T.  $\text{S}$  unter Freimachung von  $\text{Hg}$ .  $\text{K}_2\text{CS}_4$  aus 1 Thl.  $\text{S}$ , 2 Thln.  $\text{CS}_2$  und 15 Thln.  $\text{KOH}$  vom SG. 1,13 erhalten, löst  $\text{HgS}$  auf,  $\text{CO}_2$  fällt daraus alles  $\text{Hg}$  als  $\text{HgS}$  (Rosenblatt, Fr. 26. 15).  $\text{Sn}$  wirkt wie  $\text{Sb}$ ,  $\text{SnCl}_2$  zersetzt trocken mit  $\text{HgS}$  erh. nach:  $2\text{HgS} + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnS}_2$  (Gmelin); beim Kochen mit  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. werden  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCl}$  entwickelt, es bleibt ein braunes Gemenge von unverändertem  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{SnS}$  und  $\text{SnO}_2$  (Vogel, Kastn. 23. 82). Fixe Alkalihydroxyde und Karbonate, auch alkalische Erden zersetzen beim Glühen nach:  $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$  (Berthier, A. ch. 33. 161).  $\text{Zn}$ -Staub wirkt energisch zersetzend.



unter Bildung von Hg, ZnS und dunklem, in  $\text{HNO}_3$  lösl.  $2\text{HgS} \cdot \text{HgO}$  (Heumann, B. 1874. 752, 1388, 1486). PbO gibt beim Glühen Hg und  $\text{SO}_2$ , Pb und eine oft HgS-haltige, geschmolzene Schlacke (Berthier, A. ch. 39, 247). Cu, ebenso Messing, wird durch HgS nur dann geschwärzt, wenn dasselbe durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  lösl. Verunreinigungen enthält (Karmarsch, D. 136. 153); beim Kochen von HgS mit Cu-Pulver und  $\text{H}_2\text{O}$  bilden sich dieselben Körper wie mit Zn-Staub, die Reaktion ist weniger energisch (Heumann l. c.).  $\text{CuCl}_2$  in HCl-haltiger Lsg. wird beim Kochen reduziert, dabei S abgeschieden (Field l. c.).  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{NH}_3$ -Lsg. färbt sofort schwarz unter Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$ , basischem Mercurinitrat und Quecksilberammoniumverbindungen (Bolley, A. 75. 230). Fe verhält sich wie Sb und Sn,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wie  $\text{CuCl}_2$ ;  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{U}_2\text{Cl}_6$  werden nicht reduziert (Field l. c.).

b) Amorphes HgS. Bildung. Bei mässigem Erhitzen von Hg und S bei Luftabschluss (Seguin, A. ch. 90. 268); beim Erhitzen der beiden Elemente bis zum beginnenden Verdampfen und rasches Abkühlen (Fickentscher, Rep. 33. 428); beim anhaltenden Zusammenreiben äquivalenter Mengen der beiden Elemente unter Wärmeentwicklung; Ueberschuss eines der beiden bleibt unverbunden, S kann durch  $\text{CS}_2$ , Hg durch verd.  $\text{HNO}_3$  ausgezogen werden (Mitscherlich, P. A. 16. 353; vergl. auch Munk af Rosenschöld, P. A. 34. 453; Martius, Kastn. 10. 497; Mohnheim, Rep. 45. 273); mit in  $\text{CS}_2$  gelöstem S ist die Bildung noch bei  $\frac{1}{3000000}$  mg Hg durch die gelbliche Färbung nachweisbar (Obach, J. pr. [2] 18. 258). Auch durch Einwirkung von  $\text{PH}_3$  und  $\text{SO}_2$  auf Hg nach:  $\text{Hg} + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{HgS} + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Cavazzi, G. 16. 169). Beim Kochen von HgO mit S und  $\text{H}_2\text{O}$  im geschlossenen Rohre nach:  $4\text{HgO} + 4\text{S} + \text{Aq} = 3\text{HgS} + \text{HgSO}_4 + \text{Aq}$  (Senderens, C. r. 104. 58). Aus Hg und Polysulfureten der Alkalien und des  $\text{NH}_4$ ; bei überschüssigem S wird das schwarze, amorphe HgS in kryst. umgewandelt (vergl. dort). Aus HgO-Salzen mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Alkalihydrosulfiden; bei Gegenwart einer konz. Lsg. von Gummi arabicum erfolgt keine Fällung (Lefort und Thibault, Pharm. J. Trans. [3] 13. 301). Aus  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzen fällt  $\text{H}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)\text{HS}$  ein Gemenge von Hg und HgS (Barfoed l. c.); bei der Digestion von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit Schwefelblumen entsteht HgS (Freundt, A. P. [2] 89. 286).

Eigenschaften. Schwarzes, amorphes Pulver; S.G. des natürlichen, das 98,92 % enthält, 7,70 (Whitney und Moore l. c.). — Die Bildungswärme für 1 Aeq. bei der Bildung aus  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{S} = 24350$  cal. (Berthelot, C. r. 78. 1175, 1247), für  $(\text{HgN}^2\text{O}^6\text{Aq}, \text{H}^2\text{SAq}) = 38870$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376). Geht beim Sublimiren und bei der Einwirkung von Polysulfureten in kryst. über, ist dann in seinem Verhalten ganz dem kryst. gleich, nur erfolgen die Reaktionen zumeist leichter wegen der feinen Vertheilung; wird von stärkster, rother  $\text{HNO}_3$  vom S.G. 1,52 weder in der Kälte, noch bei wiederholtem Erwärmen angegriffen, das verd. Filtr. ist frei von Hg; wird nach 24stündiger Einwirkung bei 70 bis 75° grau, geht nach Erneuerung der Säure und weiterer Einwirkung durch 24 Stunden in  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  über (Barfoed l. c.).

**Quecksilberoxysulfid.** Verbindungen von  $\text{HgS}$  und  $\text{HgO}$  sind nicht mit Sicherheit bekannt; unter den für die etwaige Bildung günstigen Umständen werden nur Gemenge von  $\text{HgS}$  und  $\text{HgO}$  erhalten; letzteres ist durch verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausziehbar (Poleck und Goerki, Ch. Z. 12. 1641), auch durch Essigsäure, Formamid, durch Digestion mit  $\text{KJ}$  bei  $140^\circ$  (Poleck, B. 22. 2959).

**Verbindungen des  $\text{HgS}$  mit Halogenverbindungen.**  $2\text{HgS} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Beim Kochen von rothem oder schwarzem  $\text{HgS}$  mit  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. erfolgt bei Abwesenheit von  $\text{HCl}$  keine Veränderung, auf Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  bildet sich sofort ein brillant orangegelbes Pulver, das mit  $\text{CS}_2$  von beigemengtem  $\text{S}$  zu befreien ist (Heumann, B. 1874. 1390); bildet sich auch bei der Einwirkung von in  $\text{NaCl}$  gelöstem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auf  $\text{HgS}$  oder beim Kochen von  $\text{HgS}$  mit verd.  $\text{CuCl}_2$ -Lsg.; konz.  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. oxydirt  $\text{HgS}$  (Raschig, B. 1884. 697). Konz.  $\text{HCl}$  löst beim Kochen unter geringer Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist selbst beim Kochen ohne Wirkung, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$  unter Bildung eines Sulfidsulfates,  $\text{NaOH}$  färbt tief schwarz, alles  $\text{Cl}$  geht in Lsg. unter Hinterlassung von  $2\text{HgS}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Heumann l. c.).

**Quecksilbersulfochlorid**  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$  entsteht bei der unvollständigen Fällung von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei der anfangs schwarze, dann braune und gelbe Niederschlag durch Aufnahme von mehr  $\text{HgCl}_2$  weiss wird (H. Rose, P. A. 13. 59); auch durch Kochen von feuchtem  $\text{HgS}$  mit  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (Rose, Krüss und Schmidt, Ch. Z. 12. 1129); durch Erhitzen der beiden festen Verbindungen im Glasrohre und Ausziehen des überschüssigen  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Schneider, P. A. 115. 167); durch Einwirkung von  $\text{Cl}$  auf  $\text{HgS}$ , von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  auf  $\text{HgCl}_2$  (Krüss und Schmidt l. c.); durch Lösen von  $\text{HgS}$  in  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und Füllen mit  $\text{HCl}$  oder Chloriden (Palm, Russ. Pharm. Z. 1. 120. 149).

Weisses Pulver, auch solche zerreibliche Masse; das nach Schneider dargestellte ist schmutzigweiss, krystallin., zerfällt beim langsamen Erhitzen in die Komponenten, bei raschem Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt;  $\text{Cl}$  zersetzt es in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  konz. oder verd., kalt oder heiss ist ohne Wirkung (Rose l. c.),  $\text{KJ}$ -Lsg. zersetzt unter Druck bei  $130^\circ$  unter Bildung von Zinnober und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  (Krüss und Schmidt l. c.),  $\text{H}_2\text{S}$  führt in schwarzes  $\text{HgS}$  über,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  verhalten sich wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  zersetzen sofort;  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  schwärzen schnell (Rose), zersetzen in Gemenge von  $\text{HgS}$  und  $\text{HgO}$  (Krüss und Schmidt), Alkalikarbonate wirken in der Kälte nur sehr langsam (Rose).

Beim Digeriren von fein vertheiltem Zinnober mit überschüssiger  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. erhielt Palm (l. c. 1. 188) auch ein ziegelrothes Pulver von der Zusammensetzung  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ .

Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  in völlig trockenem Benzol fällt  $\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$  als gelber Niederschlag (Colson, C. r. 115. 657).

**Quecksilbersulfobromid**  $2\text{HgS} \cdot \text{HgBr}_2$  entsteht wie das vorige durch unvollständige Fällung von  $\text{HgBr}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Einwirkung von  $\text{HgS}$  auf  $\text{HgBr}_2$ , Lösen von  $\text{HgS}$  in  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und Füllen mit  $\text{HBr}$  (Palm



l. c.). Weisses, auch gelblichweisses oder gelbliches Pulver (Palm l. c.). Zerfällt beim Erhitzen in Zinnober und  $\text{HgBr}_2$ , wird von Alkalien langsamer zersetzt als das Chlorid, selbst durch kochende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  nicht zersetzt (Rose).

Durch Kochen von Zinnober mit wässriger  $\text{HgBr}_2$ -Lsg. wird ein amorphes, rothes Pulver, leichter als Zinnober erhalten (Palm l. c.).

**Quecksilbersulfojodid**  $2\text{HgS} \cdot \text{HgJ}_2$  fällt aus der Lsg. von  $\text{HgS}$  in  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{HJ}$  oder Jodiden als gelblichrother Niederschlag (Palm l. c.).

**$\text{HgS} \cdot \text{HgJ}_2$**  entsteht bei der unvollständigen Zersetzung von  $\text{HgJ}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Rose), auch aus der Lsg. von  $\text{HgO}$  und  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{HCl}$  mit wenig  $\text{H}_2\text{S}$ . Pomeranzengelbes Pulver, das durch  $\text{H}_2\text{S}$  in schwarzes  $\text{HgS}$  verwandelt wird (Rammelsberg, P. A. 48. 175).

**Quecksilbersulfofluorid**  $2\text{HgS} \cdot \text{HgFl}_2$  fällt aus der Lsg. von  $\text{HgFl}_2$  in wässriger  $\text{HFl}$  mit wenig  $\text{H}_2\text{S}$ ; nach dem Trocknen schweres, weisses, wasserhaltiges Pulver, nach längerem Trocknen in höherer T. weissgelbes, wasserfreies, durch Befeuchten wieder weiss werdendes Pulver, das durch siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  in die Komponenten zersetzt wird, beim Erhitzen im Glasrohr  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{SiFl}_4$  gibt, mit  $\text{KOH}$  in der Kälte roth, in der Wärme schwarz wird, mit heisser  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{HFl}$  und  $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  zerfällt, von  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  nicht verändert wird (Rose, P. A. 13. 66).

**Verbindungen des  $\text{HgS}$  mit Sulfiden.**  **$\text{HgS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .** Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Suspension von  $\text{HgS}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt Lsg.; nach Entfernen des  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{H}$  finden sich annähernd 31  $\text{HgS}$  auf 1  $\text{H}_2\text{S}$  gelöst, bei Gegenwart von  $\text{HCl}$  wird nur ungefähr die Hälfte  $\text{HgS}$  an  $\text{H}_2\text{S}$  gebunden (Linder und Harold Picton, Ch. N. 61. 200).

**$\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$**  entsteht durch Erhitzen von Zinnober mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  im H-Strome als zusammengebackene, schmutzigrothe Masse, die sich an der Luft fast schwarz färbt, beim Erhitzen bis höchstens zum Sied. des  $\text{S}$  bei Luftausschluss in sublimirendes  $\text{Hg}$  und  $\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ , in noch höherer T. in  $\text{Hg}$ ,  $2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  und  $2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_3$  zerfällt (Berzelius, A. 46. 256).

**$2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$**  wird beim Sublimiren von  $2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  als hellrothe, glänzende Kryst. erhalten, zerrieben ein orangegelbes Pulver (Berzelius l. c.).

**$2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_3$**  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  als weissgelbes Sublimat (Berzelius).

**$3\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_3$** , durch direkte Vereinigung der beiden Komponenten erhalten, ist es orangegelb, wird beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth, sublimirt unter theilweiser Zersetzung (Baudrimont, C. r. 55. 323).

**$2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$**  entsteht bei der Sublimation von  $2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  nach:  $2(2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5) = 2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_5 + 2\text{HgS} \cdot \text{P}_2\text{S}_3$  als feine, glänzende, durchsichtige, gelbe Nadeln (Berzelius l. c.).

**$2\text{HgS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (?)** wird durch Fällung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $\text{Na}_2\text{S}$  als schwarzer Niederschlag erhalten, zerfällt beim Erhitzen in  $\text{Hg}$  und sublimirendes  $2\text{HgS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (Berzelius, P. A. 7. 149).

$2\text{HgS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  bildet sich bei der Sublimation des vorigen als glänzende, undurchsichtige, fast schwarze Masse, zerrieben ein dunkelrothes Pulver (Berzelius).

$\text{HgS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  entsteht durch Fällung von  $\text{HgCl}_2$  mit Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  als orangegelbe Flocken, nach dem Trocknen dunkelbraun, schmilzt beim Erhitzen unzersetzt, sublimirt zur durchscheinenden, gelblichen, metallglänzenden Masse (Berzelius).

$2\text{Hg}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (?) entsteht durch Fälln von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $\text{Na}_2\text{S}$  als schwarzer Niederschlag, verhält sich wie das  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Salz (Berzelius, P. A. 7. 29).

$2\text{HgS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  wird bei der Sublimation des vorigen erhalten; auch durch Fällung einer  $\text{HgO}$ -Salzlsg. mit  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Lsg. als dunkelgelber, unzersetzt sublimirbarer Niederschlag; Sublimat schwarz, glänzend, zerrieben ein schmutzigrothes Pulver (Berzelius).

$3\text{Hg}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  (?) wird aus Schlippe'schem Salz durch  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzlsgn. als schwarzer Niederschlag gefällt (Rammelsberg, P. A. 52. 229).

$3\text{HgS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  fällt aus überschüssiger Lsg. von Schlippe'schem Salz mit  $\text{HgCl}_2$  als dunkelorangefarbiger, nach dem Trocknen brauner Niederschlag (Rammelsberg).

**HgS und  $\text{CS}_2$ .** Aus  $\text{HgO}$ -Salzen fällt  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  einen gelben Niederschlag, der schnell in Vakuum getrocknet beim Erhitzen in Zinnober und  $\text{CS}_2$  zerfällt (Zeise); mit  $\text{CaCS}_3$  entsteht ein schwarzer, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl., schon beim Trocknen in  $\text{CS}_2$  und schwarzes  $\text{HgS}$  zersetzlicher Niederschlag (Berzelius).

**$\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .** Die bei der Darstellung von Zinnober auf nassem Wege von demselben getrennte, viel  $\text{Hg}$  gelöst enthaltende Flüss. gibt beim Eindampfen in einer Retorte zuerst  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , dann Kryst. des Doppelsulfides (Brunner, P. A. 15. 596). Durch Lösen des aus  $\text{HgCl}_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  im Ueberschuss gefällten Niederschlages in  $\text{KOH}$  unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ ; beim Eindampfen kryst. zuerst  $\text{KCl}$ , dann das Doppelsulfid (Weber, P. A. 97. 76). — Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Suspension von frisch gefälltem  $\text{HgS}$  in  $\text{KOH}$  (Weber l. c.); bei der Einwirkung von konz., kalter  $\text{K}_2\text{S}$ -Lsg. auf frisch gefälltes  $\text{HgS}$  wird ein Theil dieses gelöst, der Ueberschuss unter lebhafter Wärmeentwicklung in das Doppelsulfid verwandelt (Ditte, C. r. 98. 1271, 1380). — Durch Zusammenschmelzen von  $\text{HgS}$ ,  $\text{S}$  und überschüssigem  $\text{KOH}$ , Ausziehen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Eindampfen (Weber l. c.).

Sehr feine, seideglänzende Nadeln (Brunner), sehr zerfließlich, wahrscheinlich wegen Gehaltes an  $\text{KOH}$  (Weber); weisse, durchsichtige Nadeln, auch harte, kompakte Masse, die 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten soll (Ditte l. c.); gibt beim Erhitzen im Rohre viel  $\text{H}_2\text{O}$  ab, schmilzt zur rothen Flüss., dabei sublimirt  $\text{Hg}$ , kein  $\text{HgS}$  (Weber);  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter Abscheidung von schwarzem  $\text{HgS}$  und  $\text{Hg}$  (Brunner), von schön schwarzen, glänzenden Nadeln von  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Ditte);  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. verhält sich wie  $\text{H}_2\text{O}$  (Brunner), die Lsg. in  $\text{KOH}$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet mit mehr  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , auf Zusatz von  $\text{S}$  und gelindes Erwärmen schwarzes  $\text{HgS}$  ab. Neutrale Alkalisalzlsgn. wirken nur wie  $\text{H}_2\text{O}$  durch Verdünnen;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , saure Alkalikarbonate,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , fallen sofort  $\text{HgS}$  (Weber); in konz. Lsgn. der Alkalisulfide



ohne Zersetzung lösl., von verd. zersetzt wie durch  $H_2O$  unter Bildung von  $5HgS.K_2S.5H_2O$  (Ditte).

$HgS.K_2S.H_2O$  entsteht bei der Einwirkung von heisser  $K_2S$ -Lsg. auf  $HgS$  als goldgelbe, glänzende Blättchen (Ditte l. c.).

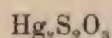
$2HgS.K_2S$  bildet sich aus dem vorigen nach sehr langem Aufbewahren unter  $KOH$ -Lsg. im verschlossenen Gefässe in hellolivengrünen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen, unter dem Mikroskop dem Anschein nach rhombisch; schmilzt beim Erhitzen im Rohre zur schmutzigbraunen Masse, sodann sublimirt  $Hg$  und  $HgS$  unter Hinterlassung eines Rückstandes von  $K_2S_x$ ;  $H_2O$  zersetzt in  $K_2S$  und  $HgS$  in der Form der ursprünglichen Kryst.;  $Cl$  zersetzt in  $HgCl_2$ ,  $KCl$  und  $S_2Cl_2$ ;  $Cl$ -Wasser scheidet zum Theil  $S$  als solchen ab, zum Theil oxydirt es ihn zu  $H_2SO_4$ ;  $HCl$  zersetzt unter Abscheidung von  $HgS$  und Entwicklung von  $H_2S$ ;  $NH_3$  scheidet erst beim Erhitzen  $HgS$  ab;  $HNO_3$  wirkt wie  $HCl$ ,  $KOH$  wie  $NH_3$  (Schneider, P. A. 127. 488).

$5HgS.K_2S.5H_2O$  entsteht bei der Zersetzung von  $HgS.K_2S.7H_2O$  mit  $H_2O$  oder verd. Lsgn. von Sulfiden als schwarze, glänzende Nadeln, auch beim Eintragen von überschüssigem  $HgS$  in konz.  $K_2S$ -Lsg., die Kryst. sind um so grösser und glänzender, je langsamer die Bildung erfolgt. In  $H_2O$  nicht merklich lösl., zersetzt sich damit, schliesslich unter Abscheidung von schwarzem  $HgS$ . Dasselbe Salz existirt auch in der Form von rothen Kryst. und entsteht am leichtesten durch Erhitzen von 428 Thln.  $K_2S$ , 547 Thln.  $HgS$  und 1000 Thln.  $H_2O$  auf dem Wasserbade, besonders auf Zusatz einer Spur Zinnober; Farbe von hell feuerroth bis tief zinnoberroth, gewöhnlich bilden sich beide Modifikationen neben einander. In schwach erw. Lsgn. wird durch Zusatz eines Kryst. der schwarzen resp. der rothen Modifikation die Bildung der entsprechenden Verbindung eingeleitet; die rothen Kryst. sind in der Kälte und bei Gegenwart der alkalischen Flüss. gut haltbar, in der Wärme unbeständig, gehen durch Kochen mit konz.  $K_2S$ -Lsg. sofort in die schwarze Form über. Wenn die  $K_2S$ -Lsg. bei gewöhnlicher T. nur eine kleine Menge von  $HgS.K_2S.7H_2O$  enthält, so scheidet sie beim Kochen schwarzes, kryst.  $HgS$  ab; eine mit Zinnober ges. Lsg. von 279 Thln.  $K_2S$  in 100 Thln.  $H_2O$  scheidet beim Erhitzen neben den schwarzen Kryst. von  $5HgS.K_2S.5H_2O$  kleine, hexagonale Blättchen oder hahnenkammartig gruppirte Prismen von reinem  $HgS$  ab (Ditte l. c.).

$HgS$  und  $Na_2S$ . Weder in  $NaOH$ , noch  $Na_2S$ , wohl aber in einem Gemenge beider löst  $HgS$  sich auf; aus der orangerothern Lsg. fällt  $H_2O$  alles  $HgS$ , bei Ueberschuss von  $NaOH$  ist die Fällung unvollständig. Mineralsäuren, auch organische Säuren,  $H_2S$  fällen sofort amorphes  $HgS$ ; durch Anziehen von  $CO_2$  aus der Luft entstehen hyazinthrothe Prismen oder Tafeln von  $HgS$ ; ein kryst. Doppelsulfid wurde nicht erhalten (Méhu, Russ. Z. Pharm. 1876. 321).

$HgS.BaS.5H_2O$  entsteht durch Lösen von schwarzem  $HgS$  in  $BaS$ -Lsg. (Rammelsberg, P. A. 48. 176); Zinnober löst sich bei gewöhnlicher T. kaum, bei 40 bis 50° leicht in  $BaS$ -Lsg., kryst. aus derselben beim Abdampfen; die Lsg. scheidet beim Sättigen mit  $H_2S$  (Jørgensen), mit Säuren alles  $Hg$  als schwarzes  $HgS$  ab (Wagner, J. pr. 98. 23).

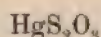
### Mercuriothiosulfat



ist nur in Verbindung mit  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bekannt.

$3\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Auf Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  zur Lsg. von  $3\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  scheidet sich bald ein braunrother Niederschlag ab, der mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen und zu trocknen ist; zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss in  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , schwärzt sich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{NH}_3$  schwärzt erst beim Erhitzen, dabei bildet sich eine blaue Lsg.;  $\text{HNO}_3$  löst unter Entwicklung von  $\text{NO}$   $\text{Cu}$  unter Hinterlassung einer gelben Verbindung von  $\text{HgS}$  mit  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{KOH}$  wirkt wie  $\text{NH}_3$ , nur schwächer (Rammelsberg, P. A. 56. 319).

### Mercurithiosulfat



ist nur in Form von Doppelsalzen bekannt.

$3\text{HgS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht beim Schütteln einer Lsg. von 5 Thln.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in 24 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  mit 2 Thln. feingepulvertem  $\text{HgO}$  unter Erwärmen bis zur fast vollständigen Lsg. (Kirchhoff, Scher. 2. 30); Kochen ist zu vermeiden wegen Abscheidung von schwarzem  $\text{HgS}$  (Rammelsberg, P. A. 56. 315). Feine, weisse Säulen, die von der  $\text{KOH}$ -haltigen Mutterlauge zu trennen und aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umzukryst. sind; rhombische Tafeln (Herschel), die nicht verwittern; schmeckt bitter, dann metallisch. Wird beim Trocknen etwas grau (Kirchhoff), schwärzt sich am Lichte (Rammelsberg), zersetzt sich beim Erhitzen in  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2$  (Rammelsberg). Beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht  $\text{SO}_2$ , Zinnober, etwas  $\text{S}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bleiben im Rückstand (Kirchhoff);  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  fallen erst nach einigen Minuten Zinnober unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ ;  $\text{SO}_2$ , Essigsäure, Alkalien sind ohne Wirkung,  $\text{CaO}$ - und  $\text{BaO}$ -Wasser fallen nach einiger Zeit einen graugelben, mit Säuren  $\text{SO}_2$  entwickelnden Niederschlag;  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  zersetzen,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  gibt einen grauschwarzen Niederschlag (Kirchhoff),  $\text{Pb}$ -Salze fallen einen weissen,  $\text{Ag}$ -Salze einen gelben, dann braun werdenden Niederschlag (Rammelsberg); lösl. in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , 0,5 Thln. von  $100^\circ$ ; Alk. fällt die wässrige Lsg. (Kirchhoff). Nach Dreser (Arch. exp. Pathol. 32. 456) enthält das Salz das  $\text{Hg}$  nicht als Metall-Ion, sondern in Form einer komplexen Säure  $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$ , der Quecksilberunterschwefligen Säure, die im Organismus keine lokalen Reize oder Aetzwirkungen ausübt, deren therapeutische Wirkungen erst während des allmählichen Zerfalles zu ionalem  $\text{Hg}$  sich äussern; über Konstitution einer ähnlichen komplexen Säure vergl. bei  $\text{HgSO}_3$  (Barth, O. 9. 176).



$\text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{HgO}$  löst sich in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter Freiwerden von  $\text{NaOH}$ ; die Lsg. schmeckt süß und metallisch, trübt sich beim Stehen, Verdunsten, auch im Vakuum, scheidet Zinnober ab (Herschel, Edinb. Phil. J. 2. 154). Ein kryst. Doppelsalz ist nicht darstellbar; Alk. fällt aus der wässerigen Lsg. eine dickflüss. Masse, bei längerem Stehen schwarzes  $\text{HgS}$  (Rammelsberg l. c.).

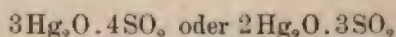
$\text{HgS}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{HgO}$  löst sich in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter Wärmeentwicklung; Alk. scheidet aus der Lsg. farblose Säulen des Doppelsalzes ab (Kirchhoff; Rammelsberg); sehr leicht zersetzlich unter Bildung von Zinnober, wird am Lichte grau. Die Lsg. scheidet beim Stehen Zinnober, beim Kochen schwarzes  $\text{HgS}$  ab (Rammelsberg).

$\text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{CaS}_2\text{O}_3$ .  $\text{HgO}$  löst sich in  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  zur leicht zersetzlichen Flüss.; Kryst. nicht erhältlich (Rammelsberg l. c.).

$\text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{SrS}_2\text{O}_3$  wie Ca-Salz (Rammelsberg).

$\text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{BaS}_2\text{O}_3$  wie Ca-Salz (Rammelsberg).

### Mercurosulfit



entsteht beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Suspension von  $\text{HgO}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Weisswerden des gelben  $\text{HgO}$ ; wird schon beim Auswaschen gelblich, beim Trocknen gelbbraun, zerfällt zu  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Hg}$ ; färbt sich beim Erhitzen im Rohre weiss, schmilzt zur braunrothen Flüss., entwickelt  $\text{SO}_2$  und gibt ein Sublimat von  $\text{Hg}$  und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ .  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$  zersetzt unter Bildung von  $\text{Hg}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  scheidet  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ab, entwickelt  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  löst unter Entwicklung rother Dampfe (Rammelsberg, P. A. 67. 405). Die nach dem Weisswerden des  $\text{HgO}$  sofort filtr. Flüss. enthält kein  $\text{Hg}_2\text{O}$ , auch keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gibt aber alsbald einen Niederschlag von  $\text{HgSO}_3$  und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 36. 80); beim Eintragen von  $\text{HgO}$  in wässrige  $\text{SO}_2$  entsteht zumeist  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (Vogel).

### Mercurisulfit.

$\text{HgSO}_3$ ; MG. 279,66; 100 Thle. enthalten 77,15  $\text{HgO}$ , 22,85  $\text{SO}_2$ .

Das neutrale Salz entsteht durch Fälln einer möglichst neutralen Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  oder durch Digeriren des festen Salzes mit einem Alkalisulfit; dabei entsteht stets etwas  $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; der weisse Niederschlag geht selbst beim Dekantiren mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  oft plötzlich in ein graues Gemenge von  $\text{Hg}$  und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  über, ist sehr unbeständig (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 36. 80); vergl. das Folgende.

$2\text{HgO} \cdot \text{SO}_2$ , basisches Salz, wird wie das vorige, jedoch unter Anwendung einer mit  $\text{HgO}$  ges. Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  oder von kryst.  $2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ , als weisser, schwerer, käsiger Niederschlag erhalten; gewöhnlich etwas  $\text{HgSO}_3$ -haltig, geht nach dem Trocknen selbst bei geringer

T.-Erhöhung, auch schon beim Reiben mit einem Metallblech unter Wärmeentwicklung und hörbarem Geräusch in  $\text{Hg}_2\text{SO}_3$  über; kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt ebenso. Lösl. in  $\text{HCl}$ , grösstentheils auch in Sulfiten, mit welchen es sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlages rasch zersetzt, lösl. in  $\text{KCN}$  (Péan de Saint-Gilles l. c.). Nach Divers und Shimidzu (Soc. 49. 533) entsteht auch bei Anwendung neutraler Lsgn. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  nur das basische Salz  $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{HgSO}_3 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; die in der Flüss. vorhandene freie  $\text{HNO}_3$  verhindert die vollständige Abscheidung des ganzen Hg-Salzes; der käsige, auch dichte, körnige Niederschlag geht schon in wenigen Stunden in  $\text{HgSO}_4$  über, ist im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tagelang haltbar. Verpufft trocken bei  $73^\circ$  oder beim Berühren mit einem heissen Körper, auch durch Schlag, wird beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Hg}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt.  $\text{HCl}$  in Ueberschuss bildet  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{SO}_2$ ;  $\text{SO}_3$  in wässriger Lsg. löst und scheidet beim Kochen nur  $\text{Hg}$  ab neben Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  lösen es kaum, befördern aber die Umwandlung in  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; konzentrierte Säuren lösen unter Freiwerden von  $\text{SO}_2$ ;  $\text{KOH}$  zersetzt in sich abscheidendes  $\text{HgO}$  und in Lsg. bleibendes  $\text{HgSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$ .

$\text{HgO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?), saures Salz, fällt beim Uebergiessen von festem  $\text{HgCl}_2$  mit ges. Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  unter Freiwerden von  $\text{SO}_2$  als weisses, schweres, aus mikroskopischen, traubenartig verwachsenen Würfeln bestehendes Krystallpulver, das schon unter  $100^\circ$  unter Abscheidung von  $\text{Hg}$  schwarz wird; ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , scheidet beim Kochen damit  $\text{Hg}$  ab.  $\text{NH}_3$  fällt erst beim Erwärmen einen weissen, feinpulverigen Niederschlag,  $\text{KOH}$  in der Kälte ein hellgelbes, basisches Salz; Karbonate fallen nicht. Wegen der Unmöglichkeit, es umzukryst., ist es nicht rein zu erhalten (Wieke, A. 95. 176).

**Doppelsalze des  $\text{HgSO}_3$ .**  $\text{HgSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusammengiessen der ges. Lsgn. der beiden Salze; durch Lösen von  $\text{HgO}$  in  $\text{K}_2\text{SO}_3$ -Lsg. unter Freiwerden von  $\text{KOH}$ ; durch Zersetzung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  unter Bildung von  $\text{Hg}$ ,  $\text{KCl}$  und des Doppelsalzes; beim Lösen von  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{K}_2\text{SO}_3$  neben  $\text{KJ}$ . Kleine, weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln, beim Erhitzen wasserfrei; wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Lsg. reagirt neutral, zersetzt sich beim Kochen nach:  $2(\text{HgSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3) = 2\text{Hg} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2$ ; bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{K}_2\text{SO}_3$  wird sie auch beim Kochen nicht zersetzt. Nach Barth (O. 9. 176) ergibt das Verhalten dieses Doppelsalzes, wie des folgenden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , gegenüber dem galvanischen Strome und in Bezug auf die Gefrierpunkterscheinungen die Gegenwart von drei Ionen, das  $\text{Hg}$  wird nicht als Ion abgespalten; die Zersetzung der wässrigen Lsg. beim Kochen erfolgt nach:  $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$  und ist in dem Doppelsalze eine Quecksilberschweflige Säure genannte komplexe Säure anzunehmen.  $\text{HCl}$  macht beim Kochen alle  $\text{SO}_2$  frei;  $\text{H}_2\text{S}$  und Alkalihydrosulfide fallen einen orangegelben, bei Ueberschuss schwarzen Niederschlag;  $\text{KOH}$ ,  $\text{KJ}$ , Alkaliphosphate, Karbonate,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ , auch oxalsaures und weinsaures Alkali sind ohne Wirkung (Péan de Saint-Gilles l. c.).

$2\text{HgSO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Vermischen der heiss ges.



Lsgn. von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  neben  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; das Filtr. scheidet beim Erkalten eine kompakte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse ab; lösl., viel löslicher als das folgende; die Lsg. reagirt stark alkalisch. KJ fällt die Hälfte des Hg als  $\text{HgJ}_2$ , KOH ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Wärme wird ein Viertel des Hg als gelbes  $\text{HgO}$  gefällt (Péan de Saint-Gilles l. c.). Das Salz konnte von Divers und Shimidzu (l. c.) nicht erhalten werden.

$\text{HgSO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Eingiessen von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. in überschüssige Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und Abdampfen als wohlausgebildete, kleine, rhombische Tafeln; die Lsg. reagirt neutral, wird von KJ nicht gefällt (Péan de Saint-Gilles l. c.). Verhältnissmässig beständiges, farbloses, krystallinisches Salz, wölsl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , löst sich in 25 Thln.; wird beim Aufbewahren grau unter Bildung von Hg,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2$ , entwickelt bei mässigem Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , wird beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Hg,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2$  zersetzt (Divers und Shimidzu l. c.).

$\text{HgSO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  bildet sich beim Lösen von gelbem  $\text{HgO}$  in mit  $\text{SO}_2$  vollständig ges.  $\text{NH}_3$  in der Kälte allmählich, in der Wärme rascher. Schöne, farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende, grosse, diamantglänzende Tafeln, in einer Atm. von  $\text{NH}_3$  haltbar, selbst bei Luftabschluss allmählich zersetzlich, wird an der Luft matt, am Lichte grauschwarz unter Entwicklung von etwas  $\text{SO}_2$ ; sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wird in Lsg. allmählich schon in der Kälte unter Abscheidung von Hg, Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt, bei Gegenwart von  $\text{NH}_3$  auch beim Kochen nicht zersetzt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt  $\text{SO}_2$  und fällt einen weissen Niederschlag;  $\text{HNO}_3$  fällt in der Kälte einen weissen, beim Erwärmen unter Bildung rother Dämpfe sich vollständig lösenden Niederschlag; KOH fällt unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  weisses  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{HgSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fällt in der Kälte einen weissen, beim Kochen grau und schwarz werdenden Niederschlag, zuletzt entsteht Bleiamalgam;  $\text{CuSO}_4$  fällt in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich plötzlich Kupferamalgam ab;  $\text{AgNO}_3$  fällt in der Kälte weiss, beim Kochen wird der Niederschlag unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  rasch gelb, braun, schwarz; zuletzt entsteht Silberamalgam;  $\text{AuCl}_3$  gibt beim Kochen Goldamalgam,  $\text{PtCl}_4$  beim Kochen einen dunkelbraunen, bei Ueberschuss des Doppelsalzes schwarzen Niederschlag (Hirzel, Z. Ph. 1850. 6. 17).

$\text{HgSO}_3 \cdot \text{HgSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus  $2\text{HgSO}_3 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unter momentanem Aufbrausen durch entweichendes  $\text{SO}_2$  und vorübergehender Schwärzung des weissen Salzes, wird durch Schütteln des Niederschlages mit der Flüss. wieder weiss (Divers und Shimidzu l. c.).

$\text{Hg}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HgSO}_3 \cdot \text{HgO}$  entsteht beim allmählichen Zusatz von  $\text{SO}_2$ -Lsg. zu  $2\text{HgSO}_3 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch aus  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzen durch  $\text{SO}_2$ , Sulfite. Schwarzer, flockiger, voluminöser Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , feucht sehr unbeständig, trocken einige Zeit haltbar, entwickelt allmählich  $\text{SO}_2$ , hinterlässt Hg und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Bei  $80^\circ$  erfolgt die Zersetzung rascher, beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  stürmisch unter Bildung von Hg und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; HCl gibt  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , Hg und  $\text{SO}_2$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  sind ohne Wirkung (Divers und Shimidzu l. c.).

**Mercurosulfat.**

$\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; MG. 495,42; 100 Thle. enthalten 83,88  $\text{Hg}_2\text{O}$ , 16,12  $\text{SO}_3$ .

Geschichtliches. Die Darstellung des  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HgSO}_4$ , was nicht klar ersichtlich ist, kannte Johann de Rocquetaillade im 14. Jahrh. (Kopp, Gesch. 4. 188).

Vorkommen. Wurde auf den Ziegeln eines Idrianer Hg-Ofens in Form von kleinen, wasserhellen Kryst. einmal beobachtet (Seyfriedsberger, Z. Kryst. 17. 433).

Bildung. Beim Erhitzen von Hg mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ ; überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veranlasst Bildung von  $\text{HgSO}_4$ . Wird 1 Thl. Hg mit  $\frac{1}{2}$  bis 1 Thl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  so lange erh., dass noch etwa die Hälfte Hg als Metall vorhanden, dann abgegossen und von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  befreit, so ist das Salz rein. Statt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann zweckmässig bis zum S. erw.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  benutzt werden; bei Abwesenheit von viel  $\text{SO}_3$  in der Säure erstarrt Alles beim Abkühlen zur festen Masse, beim Eingiessen in  $\text{H}_2\text{O}$  scheiden sich Hg und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ohne Entwicklung von  $\text{SO}_2$  ab. Das Verhältniss zwischen Hg und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ist derart zu wählen, dass möglichst wenig  $\text{SO}_3$  unverbunden bleibt, doch ist auch ein Ueberschuss von Hg zu vermeiden; ist nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  rein (Divers und Shimidzu, Soc. 47. 636). — Beim Zusammenreiben von 18 Thln.  $\text{HgSO}_4$ , 11 Thln. Hg und 6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeentwicklung (Planche, A. ch. 66. 168). — Durch Fällen einer  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Waschen mit wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ .

Eigenschaften. Schweres, weisses Krystallmehl, auch kleine, monokline, kreuz- oder büschelförmig verwachsene Prismen (Städeler, A. 87. 129); schmilzt in schwacher Glühhitze (Gay-Lussac, N. Gehl. 4. 469) zur tiefrothbraunen Flüss., erstarrt zur weissen, krystallin. Masse (Städeler l. c.); zerfällt beim Schmelzen in Hg,  $\text{SO}_3$  und O, neben wenig  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{SO}_3$  (Gay-Lussac); wird am Lichte bald grau, wahrscheinlich in Folge Bildung von  $\text{HgSO}_4$  (Städeler).  $\text{O}_3$  oxydirt es vollständig (Mailfert, C. r. 94. 860, 1168),  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt beim Kochen in  $\text{HgSO}_4$  und ein schmutziggelbes Gemenge von Hg und  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  (Rose); dabei wird eine mit der Menge des gelösten Salzes wachsende Menge freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet (Le Chatellier, C. r. 100. 737). Lösl. in heisser  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , scheidet sich daraus beim Abkühlen zum Theil krystallinisch aus, der in Lsg. gebliebene Rest wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt; lösl. in verd.  $\text{HNO}_3$ , daraus durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast vollständig fällbar (Wackenroder, A. 41. 319).

$\text{Hg}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$ , bei jahrelanger Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Spur  $\text{HNO}_3$  auf Hg in rhombischen Prismen krystallisirendes, hygroskopisches Salz (Bloxam, Ch. N. 42. 163).



## Mercurisulfat.

$\text{HgSO}_4$ ; MG. 295,62; 100 Thle. enthalten 72,99  $\text{HgO}$ ,  
27,01  $\text{SO}_3$ .

Geschichtliches. Vergl. bei vorigem.

Vorkommen. Neben  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  auf Ziegeln eines Idrianer Ofens in kleinkugelligen, nierenförmigen Massen (Seyfriedsberger l. c.).

Bildung. Durch Abdampfen von Hg mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Trockne unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und Verflüchtigung der überschüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Geiseler, N. Br. Arch. 14. 115); durch Abdampfen von  $\text{HgO}$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Geiseler l. c.); wird beim Eindampfen der Lsg. in überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  krystallin. erhalten; auch aus dem Filtr. des mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  abgeschiedenen  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  (Eissfeldt, A. P. [2] 76. 16).

Eigenschaften. Weisse, undurchsichtige Masse, silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen (Eissfeldt l. c.). Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb, dann roth (Mohr, A. 31. 180), bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, in Hg,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2$  (Mohr l. c.). Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  in  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  und ein gelöst bleibendes saures Salz zersetzt (Phillips, Phil. Mag. 10. 206; Geiseler l. c.). Bei  $12^\circ$  geht die Zersetzung bis zu einem Gehalte von 67 g freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter Flüss., darüber hinaus wird das Salz unzersetzt gelöst; in höherer T. greift die Lsg. wieder das Salz an und färbt sich gelb; die Anwesenheit einer anderen Säure ist ohne Einfluss (Ditte, Pharm. J. Trans. [3] 5. 888).  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt nicht unter Bildung von  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  und eines sauren Salzes, sondern es entsteht freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  bleibt nur eine Spur Hg in Lsg. (Cameron, Analyst 1880. 144); die Zerlegung ist im Gegensatze zu Ditte (l. c.) keine Dissociationserscheinung, die vollständige oder unvollständige Zersetzung nicht abhängig von der Verdünnung;  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  entwickelt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Wärme,  $\text{HgSO}_4$  dagegen absorbirt Wärme, das basische Salz kann sich somit als solches nicht lösen; die Menge der die Zersetzung des Salzes verhindernden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wächst anfangs mit der Menge des gelösten Salzes, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze; die Zerlegung des  $\text{HgSO}_4$  ist nie vollständig (Le Chatellier, C. r. 98. 675). HCl-Gas wird nicht in der Kälte, dagegen bei mässigem Erwärmen absorbirt, in Folge der Wärmeentwicklung ein Theil als  $\text{HgCl}_2$  verflüchtigt, der Rest bleibt neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurück (Mohr l. c.; Kane, A. 19. 5); es tritt keine Zersetzung in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein, sondern Vereinigung zu einer schmelzbaren, ohne Zersetzung flüchtigen, in schönen, weissen Nadeln sublimirenden Verbindung, die ohne Abscheidung von basischem Salze in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., deshalb wohl  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  ist; dieselbe entsteht auch aus  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ditte, C. r. 87. 794); HCl in Lsg. verhält sich wie gasförmige (Mohr; Ditte). NaCl setzt sich damit auf trockenem, wie nassem Wege zu  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  um (Mialhe, A. ch. [3] 5. 176). HBr gibt eine der KCl-Verbindung analoge als aus weissen, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, das in  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Bildung von basischem

Salze lösl. ist (Ditte l. c.). HJ gibt mit  $\text{HgSO}_4$  zusammengerieben sofort  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mohr); mit HJ existirt keine den HCl- und HBr-Verbindungen analoge (Ditte l. c.). Kohle entwickelt beim Erhitzen unter Abscheidung von Hg gleiche Vol.  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  (Gay-Lussac, J. pr. 11. 70).

$\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Ueberschichten von  $\text{HgSO}_4$  mit einer eben hinreichenden Menge  $\text{H}_2\text{O}$  unter anfänglicher Gelbfärbung; nach einigen Stunden entstehen farblose, glänzende, mehrere Linien lange, quadratische Säulen. Mehr  $\text{H}_2\text{O}$  gibt ein gelbes krystallin. Salz (Eissfeldt l. c.).

Ueber die Existenz eines sauren Sulfates in Lsg. vergl. bei  $\text{HgSO}_4$ , Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{O}$ .

$3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ , basisches Salz, war schon Basilius Valentinus bekannt, wurde in der Paracelsischen Schule mineralischer Turbith oder Turpeth genannt; diese Bezeichnung wurde aber auch für andere Substanzen gebraucht (Kopp, Gesch. 4. 189). Entsteht durch Zersetzung von  $\text{HgSO}_4$  mit grösseren Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ , am besten mit heissem; durch Fällen von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in der Wärme. Lebhaft citronengelbes Pulver, das sich bei jedesmaligem Erhitzen roth färbt; SG. 6,444 (Watson). Lösl. in 2000 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , 600 Thln. von  $100^\circ$  (Foureroy, A. ch. 10. 307); bei  $100^\circ$  getrocknetes Salz löst sich in 43478 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , frisch gefälltes in 32258 Thln. (Cameron l. c.). Cl zersetzt in der Kälte sehr langsam (Pelouze), HCl vollständig in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mohr, Commentar 1863. 336), KOH entzieht nur langsam die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Donovan).

$4\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  entsteht bei der Einwirkung von starker  $\text{HNO}_3$  auf  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  unter theilweiser Lsg. desselben und Umwandlung des ungelösten in ein weisses Pulver; wird von  $\text{H}_2\text{O}$  wieder in  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  übergeführt (Hopkins, Sill. 18. 364). Durch Erhitzen einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  soll ein gleich zusammengesetztes, basisches Salz in kleinen, durchsichtigen, gelben Rhomboëdern erhalten werden (Athanasesco, C. r. 103. 271).

**Verbindungen und Doppelsalze des  $\text{HgSO}_4$ .**  $\text{HgSO}_4 + \text{HgCl}_2$ . Das für sich allein nicht schmelzbare  $\text{HgSO}_4$  gibt mit  $\text{HgCl}_2$  zusammen eine schmelzbare Masse, vielleicht eine Verbindung (Mohr, A. 31. 183).

$2\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht beim Kochen von weissem, unschmelzbarem Präcipitat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur vollständigen Lsg. und Eindampfen zur Krystallisation nach:  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HgSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Weisse Blättchen; zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Gelbfärbung; KOH entwickelt  $\text{NH}_3$ , Ae. zieht alles  $\text{HgCl}_2$  aus (Kosmann, A. ch. [3] 27. 238).

$\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgJ}_2$  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{HgJ}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ ; auch aus  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben  $\text{SO}_2$  und J-Dampf; beim Abkühlen der heissen Lsg. in weissen, perlmutterglänzenden Kryst. (Souville, J. Pharm. 26. 474; Riegel, J. Ph. 11. 396); wird beim Erhitzen, auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  in die Komponenten zersetzt, durch Alk. (Souville), auch durch Ae. (Riegel) nicht zersetzt.

$\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgS}$  wird beim ganz schwachen Erwärmen von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,84 neben  $\text{SO}_2$  erhalten; die weisse Verbindung ist mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen (Barfoed, J. 1864. 282).



auch durch trockene Dest. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$  unter Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und Hg-Dämpfen als weisser, zum Theil unzersetzt sublimirbarer Rückstand (Kessler, P. A. [2] 6. 615).

$\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO} \cdot \text{HgS}$  entsteht bei der unvollständigen Fällung der Lsg. von  $\text{HgSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Rose); durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser zu dieser Lsg., bis kein weisser Niederschlag mehr entsteht (Jacobson, P. A. 68, 410); beim Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  bleibt der Niederschlag weiss, wird bei  $100^\circ$  schwach gelblich, ebenso beim Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , bleibt dann bei  $100^\circ$  unverändert;  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  lösen, besonders beim Erwärmen, etwas auf;  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  oxydiren beim Erwärmen rasch,  $\text{KOH}$  färbt in der Kälte röthlichgelb, in der Wärme braunroth,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der Kälte gelblich, in der Wärme schwarz (Jacobson l. c.).

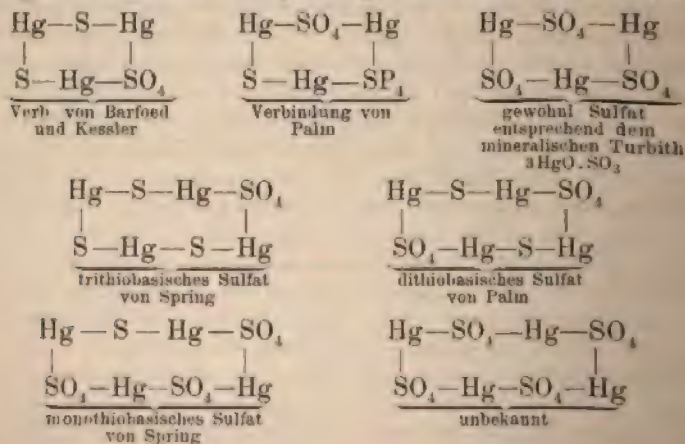
$2\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgS}$  fällt aus der Lsg. von frisch gefälltem  $\text{HgS}$  in konz.  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Alkalisulfat als weisser Niederschlag (Palm, Russ. Pharm. Zeitschr. 1862. 149).

$\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgS}$  wird aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (Wackenroder, A. 60. 190), am besten durch Eingiessen der Hg-Lsg. in die Lsg. von  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , nicht umgekehrt, erhalten, weil der Niederschlag so dargestellt sich besser absetzt und leichter auszuwaschen ist. Der beigemengte S ist nach dem Trocknen durch  $\text{CS}_2$  zu entziehen. Bildung erfolgt nach:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 = \text{Hg}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{HNO}_3$  und  $2\text{Hg}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S}$ , wobei die freiwerdende  $\text{HNO}_3$  die  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydirt. Rein gelb, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , am Lichte auch bei  $120^\circ$  beständig, bildet bei Gegenwart von Spuren von  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  am Lichte, auch bei  $50^\circ$  schwarzes  $\text{HgS}$ ; gegen Säuren sehr beständig. Br-haltige  $\text{HCl}$  löst,  $\text{H}_2\text{S}$  bildet  $\text{HgS}$ ,  $\text{HNO}_3$  führt in  $3\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgS}$  über, Königswasser löst, basische Körper, auch Jodüre,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  führen in  $\text{HgS}$  über (Spring, A. 199. 116).

$2\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgS}$  entsteht durch Digestion von Zinnober mit  $\text{HgSO}_4$ -Lsg. als rother Körper (Palm l. c. 188).

$3\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgS}$  bildet sich bei der Oxydation von  $\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgS}$  mit  $\text{HNO}_3$  als weisser Körper (Spring l. c.).

Spring (l. c.) leitet die Konstitution der Sulfidsulfate von zwei ringförmigen Ketten mit 3 resp. 4 Hg- und S-At. ab und schreibt:



$3\text{HgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{HgSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg., Erwärmen bis zum vollständigen Lösen des zuerst entstehenden Niederschlages, Zusatz von siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur bleibenden Trübung und Erkalten des Filtr. Grosse, farblose, monokline Kryst. (Hirzel, Z. Pharm. 1850. 6, 17).

$3\text{HgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird gebildet durch Füllen einer Lsg. von  $\text{HgSO}_4$ , auch von stark saurer (Gmelin) mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  geben das Doppelsalz nicht (Fourcroy, A. ch. 14. 34). Darstellung wie bei vorigem; grosse, am Lichte sich schwärzende, monokline Kryst. (Hirzel l. c.).

$\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  entsteht durch mässiges Erwärmen des entsprechenden Nitrates mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Körper;  $\text{HCl}$  zersetzt unter Abscheidung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und in Lsg. gehendes  $\text{HgCl}_2$  (Brooks, P. A. 66. 63).

**Mercurodithionat**  $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_6$  entsteht durch Lösen von frisch gefälltem  $\text{Hg}_2\text{O}$  in der Lsg. der Säure und Abdampfen in undeutlichen, farblosen Kryst., die beim Erhitzen in  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., durch heisses geschwärzt werden.  $\text{HNO}_3$  löst leicht,  $\text{KOH}$  fällt  $\text{Hg}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 59. 472).

Das  $\text{HgO}$ -Salz scheint nicht zu bestehen;  $\text{HgO}$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  zersetzen sich nach:  $2\text{HgO} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg l. c.).

## Quecksilber und Stickstoff.

### Quecksilbernitrid.



**Bildung.** Beim Leiten von  $\text{NH}_3$ -Gas über bei 40 bis 50° getrocknetes  $\text{HgO}$  bis zur Sättigung bei gewöhnlicher T., Erhitzen bis höchstens 100° (Hirzel, Einwirkung des Quecksilberoxydes auf Ammoniak. Leipzig 1852. 1; auch J. 1852. 419), bis 150° (Plantamour, A. 40. 115) während 2 bis 3 Stunden unter fortwährendem Ueberleiten des Gases, so lange noch  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, und Erkaltenlassen im Gase; enthält auch beim Erhitzen bis nicht über 120° durch verd.  $\text{HNO}_3$  ausziehbares  $\text{Hg}$  (Plantamour), enthält keines, wohl aber O als  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ , der erst bei 125° unter neuerlicher  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung abgegeben wird (Weyl, P. A. 121. 601; 131. 539). Bei 160° getrocknetes  $\text{HgO}$  wird von  $\text{NH}_3$  selbst bei 150° nicht angegriffen (Hirzel); dabei entsteht ein Gemenge von wenig  $\text{Hg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$  und  $\text{Hg}$  (Plantamour).

**Eigenschaften.** Sehr lockeres, glanzloses, leberbraunes (Hirzel), dunkelfloßgelbes Pulver (Plantamour). Am Lichte, auch an feuchter Luft allmählich zersetzlich, verpufft bei 400° mit grosser Heftigkeit (Warren, Ch. N. 55. 155), durch Schlag mit weissem, blauroth gesäumtem Lichte fast so heftig wie  $\text{NHJ}_2$ , auch durch Reiben mit einem Glasstabe oder bei Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Plantamour).  $\text{H}_2\text{O}$  führt in 24 Stunden in ein rein weisses Pulver über, an feuchter Luft



wird es schmutzig weiss, ist dann nicht explosibel, braust mit Säuren auf (Hirzel).  $\text{HCl}$  konz. zischt damit, löst beim mässigen Erwärmen vollständig (Hirzel).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verd. zersetzt beim Kochen in lösl.  $3\text{HgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und unlösl.  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  (Plantamour), wirkt in der Kälte langsam, beim Kochen rasch unter Bildung eines schweren, weissen, krystallin. Pulvers (Hirzel).  $\text{NH}_3$  zersetzt in der Kälte nach längerer Zeit zu einem gelblichweissen Pulver,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  löst beim Kochen unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  vollständig, die Lsg. scheidet kleine, glänzende,  $\text{Hg}$ -haltige Krystallnadeln ab;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zersetzt schnell unter T.-Erhöhung (Hirzel);  $\text{HNO}_3$  konz. löst bei  $40^\circ$  als  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  (Plantamour), färbt unter T.-Erhöhung gelb, dann weiss, ohne  $\text{Hg}$  zu lösen (Hirzel).  $\text{CO}_2$  ist trocken bei gewöhnlicher T. ohne Wirkung, feuchte  $\text{CO}_2$  führt in einen  $\text{CO}_2$ -haltigen, weissen Körper über (Hirzel).  $\text{KOH}$  konz. wirkt in der Kälte langsam, beim Kochen rascher unter Gelbfärbung und Entwicklung von wenig  $\text{NH}_3$  (Hirzel); festes  $\text{KOH}$  zersetzt ohne Verpuffung unter Bildung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{Hg}$  (Plantamour).  $\text{CuO}$  gibt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Explosion  $\text{Hg}$  und  $\text{N}$  (Plantamour);  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. führt in einen graubraunen, später röthlich-braunen Körper über (Hirzel). Essig-, Oxal-, Weinsäure zersetzen beim Kochen (Hirzel).

#### Quecksilberammoniumverbindungen.

Die Zahl der bis vor Kurzem noch angenommenen Quecksilberammonverbindungen war eine sehr grosse, da jedoch die Analysen vielfach mit unreinen Substanzen oder Gemengen ausgeführt waren, so konnten bezüglich der Existenz vieler Verbindungen berechnete Zweifel bestehen; die Konstitution derselben war mehr aus der empirischen Formel abgeleitet, als durch Reaktionen wirklich begründet. Man unterschied:

1. Quecksilberhalogenammoniakverbindungen  $\text{HgR}_2 \cdot \text{NH}_3$ ;
2. Quecksilberhalogen- und Oxsäureverbindungen mit  $2\text{NH}_3$ ,
- Mercuridiammoniumverbindungen  $\text{HgR}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ;
3. Mercuroammoniumverbindungen  $(\text{NH}_3 \cdot \text{Hg}_2) \cdot \text{R}$  und
4. Mercuriammoniumverbindungen  $(\text{NH}_2\text{Hg}) \cdot \text{R}$ , in denen  $\text{Hg}_2$  resp.  $\text{Hg}$  die Stellen von  $\text{H}_2$  einnehmen sollten;
5. Oxydimercuro-  $\text{N}(\text{H}_2 \cdot \text{Hg}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Hg}_2) \cdot \text{R}$  und
6. Oxydimercuriammonverbindungen;
7. Oxytrimercuriammoniumverbindungen  $\text{N}(\text{H}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg}) \cdot \text{R}$ ;
8. Dimercuriammoniumverbindungen  $\text{NHg}_2 \cdot \text{R}$ .

Nach den neueren Untersuchungen von Barfoed (J. pr. [2] 39. 201) und Pesci (G. 21. II. 569) existiren Mercuroammonverbindungen überhaupt nicht, sondern sind Gemenge von  $\text{Hg}$  und den entsprechenden Mercuriammonverbindungen; nach Pesci (G. 20. 485) sind die Verbindungen  $\text{HgR}_2 \cdot \text{NH}_3$  Gemenge von  $\text{NHg}_2\text{R}$ ,  $\text{HgR}_2$  und  $\text{NH}_4\text{R}$ ; die Verbindungen  $\text{HgR}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  Gemenge oder Verbindungen von  $\text{NHg}_2\text{R}$  und  $\text{NH}_4\text{R}$ ; die Oxydimercuriammonverbindungen enthalten nur  $\text{H}_2\text{O}$  weniger und sind gleichfalls  $\text{NHg}_2$ -Verbindungen; die Oxytrimercuriammonverbindungen existiren gleichfalls nicht. Da nach Rammelsberg (A. B. 1888. 173) auch die Mercuriammoniumverbindungen

$\text{NH}_2.\text{Hg}.\text{R}$  in  $\text{NHg}_2.\text{R} + \text{NH}_4.\text{R}$  aufzulösen sind, so bleiben als sicher bewiesen nur die Dimercuriverbindungen übrig; die Salze derselben mit den schon besprochenen Elementen folgen hier in der Reihenfolge der letzteren; die Verbindungen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CO}_2$  bei den Verbindungen des Hg mit P und C.

Die vom Anilin sich ableitenden Hg-Verbindungen haben abweichend von den Ammoniumverbindungen die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NHg}$  (Pesci, Rend. Acc. Lincei [5] 1. 312).

**Quecksilberammonium**  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2$  entsteht bei der Einwirkung von  $(\text{Na}.\text{NH}_3)_2$  auf  $\text{HgCl}_2$  im zugeschmolzenen W-förmigen Rohre als tiefblaue, lebhaft metallglänzende Flüss.; unter dem Drucke des aus  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  entwickelten  $\text{NH}_3$  bei 12 bis 15° einen Tag lang haltbar (Weyl, P. A. 123. 353).

**Dimercuriammoniumoxyd**  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$  entsteht beim Entwässern von gelbem  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im trockenen  $\text{NH}_3$ -Strome bei 100° und Lichtabschluss; bei zu langem Erhitzen entsteht  $\text{Hg}_3\text{N}_2$ . — Aus  $\text{HgO}$  und flüss.  $\text{NH}_3$  und Erhitzen des entstehenden braunen Körpers im trockenen Luftstrom bei 100° zur Entfernung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ . Dunkelbraunes, in  $\text{NH}_3$  unlösl. Pulver, das beim Erhitzen, durch Stoss, auch beim leichten Reiben in der Achatschale mit grosser Heftigkeit explodirt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  nach längerer Zeit in gelbes  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , weiterhin unter Verlust von  $\text{NH}_3$  in ein weisses, unlösl. Pulver übergeht;  $\text{HCl}$ -Gas zerlegt unter Wärmeentwicklung in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neben  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ -Lsg. löst leicht und vollständig, ebenso  $\text{HNO}_3$ ; trockene  $\text{CO}_2$  ist ohne Wirkung.  $\text{KOH}$ , auch  $\text{KCl}$  geben beim längeren Kochen  $\text{HgO}$  und  $\text{NH}_3$ ; mit viel  $\text{CuO}$  gemischt zersetzt es sich ohne Explosion (Weyl, P. A. 121. 601). Das nach Hirzel dargestellte  $\text{Hg}_3\text{N}_2$  soll mit  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$  identisch sein (Weyl).

**Dimercuriammoniumhydroxyde.**  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Entwässern von gelbem  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im trockenen  $\text{NH}_3$ -Strome bei 80 bis 85° (Weyl l. c.); beim Trocknen des gelben Hydrates über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  ohne Verlust von  $\text{NH}_3$ , wie Weyl gefunden haben will (Rammelsberg, A. B. 1888. 173). Hellbraunes, explosives Pulver, das unter  $\text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , weiterhin in ein weisses, unlösl. Pulver übergeht; in  $\text{HCl}$  lösl. (Weyl). Verliert in höherer T., schon bei 100°  $\text{NH}_3$ , vermuthlich unter Bildung von  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ , resp. Plantamour's explosiblem  $\text{Hg}_3\text{N}_2 + \text{HgO}$ ; seine Konstitution kann durch die Formel  $\text{NHg}_2.\text{OH}$  ausgedrückt werden (Rammelsberg l. c.).

$(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird beim Erhitzen von  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  auf 130°, auch aus braunem  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als braunes Pulver erhalten. Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., beim Erhitzen ohne Explosion zersetzlich.  $\text{KOH}$  zersetzt beim Schmelzen in  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{N}$ ,  $\text{KOH}$ -Lsg., selbst konz. und beim Sieden, ist fast ohne Wirkung;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4.\text{NO}_3$ , auch Acetat und Oxalat lösen unter reichlicher  $\text{NH}_3$ -Entwicklung (Millon, A. ch. [3] 18. 397).

$(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . a) Braunes. Entsteht beim Trocknen von  $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Millon l. c.); beim Erwärmen desselben auf 60° und mechanische Trennung des oberflächlich sich bildenden



weissen Karbonates (Hirzel, Einwirkung des  $\text{HgO}$  auf  $\text{NH}_3$ . Leipzig 1852. 6). Braunes Pulver (Millon), schwer, erdig (Hirzel); wird beim Erhitzen im Glasrohre unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  erst braunschwarz, dann in höherer T. unter schwacher Verpuffung, Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}$ , bei raschem Erhitzen auch von  $\text{Hg}$ -Dämpfen zersetzt; in kalter  $\text{HCl}$  unlösl., beim Erwärmen ganz lösl., wird von  $\text{HNO}_3$  in ein weisses, unlösl. Pulver verwandelt. An der Luft nimmt das feuchte Hydrat  $\text{CO}_2$  auf, geht in weisses Karbonat über (Hirzel).

b) Gelbes. Wird erhalten durch Sättigen von gelbem  $\text{HgO}$  mit trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas bei gewöhnlicher T.; unter höherem Drucke, wie bei der Zerlegung von  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  erfolgt die Bildung rascher; entsteht auch durch mehrstündiges Schütteln von  $\text{HgO}$  mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  und Trocknen im  $\text{NH}_3$ -Strome bei gewöhnlicher T. Bei Lichtausschluss dargestellt reingelb, sonst heller; zersetzt sich längere Zeit dem Lichte ausgesetzt unter Abscheidung von  $\text{Hg}$ , färbt sich beim raschen Erhitzen braun, explodirt dann heftig.  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt daraus  $\text{NH}_3$  auf, daneben bildet sich ein weisser, unlösl., beim Erhitzen nicht explosibler Körper,  $\text{HCl}$  löst als  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verd. verhält sich wie  $\text{H}_2\text{O}$ , über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird unter Braunfärbung  $\text{NH}_3$  abgegeben.  $\text{HNO}_3$  wirkt wie  $\text{HCl}$ ; aus der Luft wird, unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  aufgenommen (Weyl l. c.).

$(\text{NHg}_2)_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  wird gebildet bei der Einwirkung von wässrigem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{HgO}$  in mässiger Wärme (Proust); gefälltes und getrocknetes  $\text{HgO}$  wird einige Tage bei gewöhnlicher T. digerirt oder mit  $\text{NH}_3$ -Lsg. zum Sied. erh. (Kane, P. A. 42. 383); kryst., durch Glühen dargestelltes  $\text{HgO}$  wird nur langsam angegriffen, ist nach 5 bis 6 Tagen noch nicht so hell gefärbt, wie frisch gefälltes, das momentan viel heller wird; das  $\text{NH}_3$  soll frisch über  $\text{CaO}$  dest., ganz frei von  $\text{HCl}$  und  $\text{CO}_2$  sein, die Gefässe auch ganz damit gefüllt werden, um Bildung von Karbonat zu vermeiden (Millon l. c.); bildet sich auch durch Kochen von  $\text{HgO}$  mit  $\text{NH}_3$ -Lsg. im langhalsigen Kolben durch mehrere Stunden (Hirzel l. c.); durch Digestion von frisch gefälltem  $\text{HgO}$  mit  $\text{CO}_2$ -freiem  $\text{NH}_3$  während mehrerer Tage, Dekantiren, Waschen des Körpers mit Alk., dann Ae. und Trocknen (Gerresheim, A. 195. 373). — Beim Erwärmen eines sog.  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})$ -Salzes mit viel  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  (Millon).

Eigenschaften. Hellgelbes (Proust, Plantamour, A. 40. 120), gelbweisses (Kane) Pulver; aus  $\text{H}_2\text{O}$ , worin es nur wlösl. ist, in mikroskopischen Kryst., wurde bei langem Stehen von  $\text{HgO}$  mit  $\text{NH}_3$  einmal in grösseren, gelben, doppelbrechenden, anscheinend rhombischen Kryst. erhalten (Gerresheim l. c.); soll nur 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten (Gerresheim). Am Lichte zersetzlich (Millon), färbt sich etwas grau (Gerresheim l. c.), verknistert beim Reiben im Mörser ohne Explosion (Millon, Gerresheim), auf glühenden Kohlen verpufft es mitunter mit starkem Knalle (Proust, Kane, Millon), geht beim Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , auch beim Erwärmen auf  $60^\circ$  (Hirzel), beim Erwärmen auf  $50$  bis  $60^\circ$  (Gerresheim) in braunes  $(\text{NHg}_2)_2 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$  über; gibt bei  $130^\circ$  das Hydrat mit  $2 \text{H}_2\text{O}$  (Millon), wird bei vorsichtigem Erhitzen im Röhrchen unter Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , später von  $\text{Hg}$ -Dampf und  $\text{O}$  (Kane), bei schnellem Erhitzen unter Explosion zersetzt (Gerresheim). Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. (Millon); unlösl. in

Alk., Ae. und anderen Lösungsmitteln, lösl. in 13000 Thln.  $H_2O$  von  $17^\circ$ , in 1700 Thln. von  $80^\circ$  (Gerresheim); vereinigt sich mit Säuren zu Salzen (Millon).  $HCl$  gibt anfangs ein Salz, überschüssige  $HCl$  löst unter Bildung von  $HgCl_2$  und  $NH_4Cl$ ,  $H_2SO_4$  verd. gibt unlösl. Sulfat, konz. entzieht  $H_2O$ , färbt braun, zersetzt beim Erwärmen (Gerresheim l. c.);  $NH_3$ -Lsg. löst nur Spuren (Millon), beim Erhitzen im trockenen  $NH_3$ -Strome auf  $150^\circ$  entsteht ein zimmetbraunes Pulver, das auf Pt-Blech erh. in rothes  $HgO$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$  zerfällt (Plantamour l. c.);  $HNO_3$  gibt unlösl. Nitrat (Gerresheim l. c.).  $CO_2$  wird aus der Luft aufgenommen (Millon),  $CS_2$  vereinigt sich zum braunen Salz (Gerresheim).  $KOH$  ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Kochen erfolgt unvollständige Zersetzung (Millon), ist auch in der Wärme ohne merkliche Einwirkung (Gerresheim l. c.); gegen  $NH_4$ -Salze verhält es sich wie das Hydrat mit  $2H_2O$  (Millon). Essigsäure im Ueberschuss bildet das lösl. Acetat, aus der Lsg. fallen die meisten Salze mit Alkalien die in verd.  $C_2H_4O_2$  unlösl. Salze von  $NHg_2$  (Gerresheim l. c.).

**Dimercuriammoniumchlorid**  $NHg_2Cl$  entsteht aus dunkelbraunem, durch Zusammenschmelzen bereitetem  $HgCl_2 \cdot 3HgO$  bei der Einwirkung von flüss.  $NH_3$  nach:  $HgCl_2 \cdot 3HgO + 2NH_3 = 2NHg_2Cl + 3H_2O$ ; aus  $(NHg_2)_2O \cdot H_2O$  mit kalter, alkoholischer  $HCl$  (Weyl l. c.); aus  $(NHg_2)OH$  mit der berechneten Menge  $HCl$  (Rammelsberg, A. B. 1888. 173); aus  $(NHg_2)_2O \cdot 0.5H_2O$  mit  $NaCl$  (Gerresheim l. c.; Rammelsberg l. c.); aus  $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ , unschmelzbarem Präcipitat, und  $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$ , schmelzbarem Präcipitat, beim Kochen mit  $H_2O$  oder mit  $KOH$  (Rammelsberg l. c.).

Gelbes Pulver, das bei  $300^\circ$  plötzlich in  $Hg$ ,  $Hg_2Cl_2$  und  $N$  zerfällt.  $H_2O$  zersetzt auch beim Kochen nicht, verd. kalte  $HCl$  löst erst nach längerer Zeit,  $KOH$ -Lsg. gibt in der Kälte  $KCl$  und ein gelbes Pulver, das mit alkoholischem  $NH_3$  ausgewaschen nach dem Trocknen beim raschen Erhitzen explodirt; in der Wärme zersetzen Lsgn. von  $KOH$  oder  $KCl$  unter Bildung von  $NH_3$  und  $HgO$  resp.  $HgCl_2$  (Weyl l. c.).

**$NHg_2Cl \cdot H_2O$**  wird nach der von Kane (P. A. 42. 367) aufgestellten Formel als Oxydimercuriammoniumchlorid  $NH_3(Hg \cdot O \cdot Hg)Cl$  bezeichnet; nach Pesci (G. 20. 485) ist das  $H_2O$  nicht im  $NH_4$ -Rest enthalten, dieser ist vielmehr  $NHg_2$ . — Bildung. Bei der Zersetzung von  $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ , weissem, unschmelzbarem Präcipitat, oder von  $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$ , weissem, schmelzbarem Präcipitat, mit siedendem  $H_2O$ , auch mit  $KOH$  (Kane l. c.; vergl. auch André, C. r. 108. 233, 290, 1108, 1164); beim Ueberleiten von trockenem  $NH_3$  bei  $150^\circ$  über  $HgCl_2 \cdot 3HgO$  (Ullgren, P. A. 42. 385); bei der Zersetzung von Weyl's  $2HgCl_2 \cdot 4NH_3$ , d. i.  $NHg_2Cl_2 \cdot 3NH_4Cl$  mit kochendem  $H_2O$  (Weyl, P. A. 131. 547). — Hellgelbes, schweres Pulver, nach raschem Trocknen körnig, entwickelt beim allmählichen Erhitzen  $NH_3$ ,  $N$  und  $H_2O$ , weiterhin sublimiren  $Hg$  und  $Hg_2Cl_2$ ; es bleibt kein  $HgO$  zurück (Kane); in  $H_2O$  sehr wölsl., lösl. in  $HCl$  (Kane), durch kochende Lsgn. von  $KCl$  und  $NaCl$  in  $HgCl_2$  und  $NH_3$  zersetzt (Rammelsberg, P. A. 48. 181), durch  $KJ$  gleichfalls so zersetzt (Rammelsberg).  $K_2S$  gibt  $HgS$  und  $NH_3$  (Ullgren),  $HNO_3$  löst es (Kane), entwickelt damit  $N_2O_3$  (Ullgren),  $KOH$  entwickelt kein  $NH_3$  (?), verändert nur etwas die Farbe (Kane, Ullgren).



**$\text{NHg}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl}$** , weisser, unschmelzbarer Präcipitat, wurde wahrscheinlich von Raymund Lull zuerst dargestellt; die Verschiedenheit des nach Lull's Methode und des durch Fällung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{NaCl}$  erhaltenen Präparates kannte Kunkel, die Fällung von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{NH}_4$  Lemery, verwechselte aber den Körper mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; den weissen unschmelzbaren und schmelzbaren Präcipitat lehrte Wöhler (A. 26. 203) unterscheiden (Kopp, Gesch. 4. 194).

**Bildung.** Durch Fällung von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit einem geringen Ueberschuss von  $\text{NH}_4$  (Kane, Phil. Mag. 8. 495; 11. 458; P. A. 42. 367; A. 18. 135, 188); durch Eingiessen der  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. in einen grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$  (Millon, A. ch. [3] 18. 392); der Niederschlag ist mit wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, zwischen Papier zu pressen und in gelinder Wärme zu trocknen; bei langem Waschen färbt es sich gelblich durch sog.  $\text{N}(\text{H}_2.\text{Hg}_2\text{O}).\text{Cl}$  (Kane), nach der jetzigen Ansicht in Folge Zersetzung des Doppelsalzes und Bildung von  $\text{NHg}_2\text{Cl}$ .

**Eigenschaften.** Weisses, ziemlich leichtes Pulver von erdigem, hintennach metallischem Geschmack (Fourcroy), zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen in  $\text{NH}_3$  und  $2\text{NHg}_2\text{Cl.HgCl}_2$ , bei stärkerem Erhitzen nach:  $3\text{NHg}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl} = 3\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$  (Kane).  $\text{Cl}$  als Gas entwickelt allen  $\text{N}$  als solchen und bildet  $\text{HgCl}_2$  (Schwarzenbach, Ch. C. 1862. 751), gepulvertes  $\text{NHg}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl}$  erh. sich mit  $\text{Cl}$ -Gas, es tritt eine Explosion oder häufiger eine Feuererscheinung mit ziemlich lange anhaltender, grünleuchtender Flamme ein (Schwarzenbach, B. 1875. 1231).  $\text{HCl}$  bei  $100^\circ$  und darüber über trockenen Präcipitat geleitet, bildet  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , jedoch kein  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullgren, P. A. 42. 385), in wässriger  $\text{HCl}$  ist er in Form derselben Salze lösl. Siedende, konz. Lsg. von  $\text{NaCl}$  gibt  $\text{NH}_3$  und  $\text{HgCl}_2$  (Rammelsberg, P. A. 48. 182), siedende, konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wirkt lösend (Brattl).  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. zersetzt nach:  $3\text{NHg}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl} + 8\text{CuCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2(\text{CuCl}_2.3\text{CuO})$  (Kane, A. ch. 73. 382).  $\text{Br}$  in Substanz oder in alkoholischer Lsg. entwickelt den gesammten  $\text{N}$  als solchen (Schwarzenbach l. c.), verhält sich dem  $\text{Cl}$  ähnlich (Schwarzenbach, B. 1875. 1231).  $\text{HBrO}$  und die Lsgn. ihrer Alkalisalze zersetzen nicht unter so lebhaft prasselnder Verpuffung wie  $\text{J}$  bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  (Flückiger, B. 1875. 1619).  $\text{J}$  und Präcipitat trocken mit einander verrieben explodiren nicht, weder beim Reiben noch durch Schlag, bilden aber  $\text{HgJ}_2$  (Schwarzenbach, Ch. C. 1862. 751); beim heftigstem Reiben von 3 Thln. Präcipitat und 4 Thln.  $\text{J}$  tritt anfangs keine Veränderung ein, nach einiger Zeit erfolgt Verpuffung,  $\text{J}$  und  $\text{N}$  entweichen, der Rückstand ist in Folge der T.-Erhöhung gesintert (Flückiger l. c.); aus Präcipitat und  $\text{J}$ , die mit Alk. befeuchtet werden, bildet sich zuerst  $\text{HgJ}_2$ , nach einiger Zeit tritt heftige Explosion ein (Schwarzenbach, Ch. C. 1862. 751); wird statt mit Alk. mit  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Propyl- oder Amylalk., Glycerin durchtränkt, so tritt bei Anwendung von 5  $\text{J}$  auf 2 Präcipitat selbst in 24 Stunden keine Explosion ein, bei Anwendung von 6  $\text{J}$  auf 2 Präcipitat und Befeuchten mit  $\text{CHCl}_3$  oder Amylalk. dagegen in der Flüss. starkes Knallen (Schwarzenbach, B. 1875. 1231); ein mit  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetes Gemenge von Präcipitat und  $\text{J}$  verknistert, die Reaktion kann ausgedrückt werden durch:  $9\text{NHg}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl} + 24\text{J} = 6\text{HgCl}_2 + 12\text{HgJ}_2$ .

+ 6NH<sub>4</sub>Cl + 4NH<sub>3</sub> + 8N; etwas NH<sub>3</sub> tritt intermediär auf (Flückiger l. c.); Bildung von NH<sub>3</sub> erfolgt bei Anwendung von Alk. immer, kann aber durch Zusatz von etwas Phenol verhindert werden; daneben entsteht auch nicht unbeträchtlich CHJ<sub>3</sub> (Rice, Pharm. J. Trans. [3] 6. 765); KJ in wässriger Lsg. bildet HgJ<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> (Kane). S und Präcipitat zu gleichen At. gemischt färben sich bei 150° gelb, entwickeln dann einen purpurrothen Dampf von Soubeiran's Chlorschwefelammoniak (Schwarzenbach, J. 1864. 285); BaS-Lsg. gibt HgS und NH<sub>3</sub> (Kane); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verd. führt beim Kochen unter Lsg. in 2HgSO<sub>4</sub>.HgCl<sub>2</sub>.2NH<sub>4</sub>Cl über (Kosmann, A. ch. [3] 27. 238). NH<sub>3</sub> ist ohne Wirkung (Kane). HNO<sub>3</sub> löst unter Bildung von Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Fourcroy), NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub> in heisser Lsg. löst gleichfalls. HCN löst es (Hennel, Quart.-J. of Sc. 18. 297); über Zersetzung beim Kochen mit K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>6</sub> siehe Schwarzenbach (J. 1862. 219). KOH, ebenso Ca(OH)<sub>2</sub>, entwickelt beim Kochen die Hälfte des N als NH<sub>3</sub> (Kane); dies der Grund der neuen Formel von Rammelsberg (A. B. 1888. 173). Beim Kochen mit C<sub>2</sub>HKO<sub>4</sub> scheidet sich unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> unlösl. C<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ab; das Filtr. scheidet im Sonnenlichte Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ab. Ueber die komplizirten Zersetzungen mit Essigsäure und saurem Kaliumtartrat vergl. Kosmann (l. c.); über Zersetzung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J siehe Sonnenschein (A. 101. 20), mit C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>.SH Wagner (J. pr. 53. 378).

Hierher gehört auch das sogen. Mercuroammoniumchlorid, Quecksilberchlorüramidul von Kane (P. A. 42. 330). Der bei Einwirkung von NH<sub>3</sub> auf Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> angeblich nach: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2NH<sub>3</sub> = NH<sub>2</sub>.Hg<sub>2</sub>Cl + NH<sub>4</sub>Cl entstehende schwarze Körper ist nach Barfoed (J. pr. [2] 39. 201) NH<sub>2</sub>.HgCl + Hg, nach Pesci (G. 21. II. 569) NHg<sub>2</sub>Cl.NH<sub>4</sub>Cl + Hg, entstanden nach: 2Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4NH<sub>3</sub> = NHg<sub>2</sub>Cl.NH<sub>4</sub>Cl + 2NH<sub>4</sub>Cl + 2Hg. Schwarzes, getrocknet dunkelgraues Pulver (Kane), enthält die Hälfte des Hg als durch das Mikroskop nachweisbare Kügelchen (Pesci), verliert an der Luft ungefähr die Hälfte des Hg durch Verdunstung, wird dabei heller, selbst weiss (Barfoed), gibt beim Erhitzen im Glasrohre neben einer Spur H<sub>2</sub>O viel N und NH<sub>3</sub>, dann unter Erglimmen ein Sublimat von Hg und Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Gmelin); bis 82° an der Luft erh. oder beim Kochen mit H<sub>2</sub>O, auch NH<sub>3</sub> unveränderlich; entwickelt wie NHg<sub>2</sub>Cl.NH<sub>4</sub>Cl mit KJ den ganzen, mit KOH nur einen Theil des N (Kane); beim Kochen mit KOH bis zum Aufhören der NH<sub>3</sub>-Entwicklung geht es in (NHg<sub>2</sub>Cl).H<sub>2</sub>O + Hg<sub>2</sub> über (Pesci). Das bei 100° getrocknete Pulver gibt beim Ueberleiten von HCl-Gas ein weisses Gemisch von Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl nach: NH<sub>2</sub>.Hg<sub>2</sub>Cl + 2HCl = Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl (Ullgren, P. A. 42. 392); nach der Auffassung Barfoed's und Pesci's nach: NHg<sub>2</sub>Cl.NH<sub>4</sub>Cl + Hg<sub>2</sub> + 4HCl = 2Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl.

**NHg<sub>2</sub>Cl.3NH<sub>4</sub>Cl**, weisser, schmelzbarer Präcipitat. Die Darstellung des Präcipitates mit Alkalikarbonaten bei Gegenwart von NH<sub>4</sub>Cl soll von Lemery herrühren; die Unterscheidung von schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat rührt von Wöhler, sowie von Kane her (Kopp, Gesch. 4. 194).

**Bildung.** Beim tropfenweisen Zusatz von HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zu einem kochenden Gemenge von NH<sub>4</sub>Cl und NH<sub>3</sub>, so lange der Niederschlag



sich löst, und Krystallisation beim Abkühlen der Flüss. (Mitscherlich, J. pr. 19. 453). Beim Kochen von  $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (Kane), beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine mit 2 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzte Suspension von 1 Thl.  $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  in 120 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur vollständigen Lsg. und Krystallisation (Krug, A. P. [2] 42. 1). Bei der Einwirkung von flüss.  $\text{NH}_3$  auf  $\text{HgCl}_2$ , wobei dieses sich löst, und Verflüchtigung des überschüssigen  $\text{NH}_3$  (Weyl, P. A. 131. 547). Der nach dem älteren Verfahren, nämlich durch Fällung einer Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Alkalikarbonaten, entstehende Niederschlag hat keine konstante Zusammensetzung; vergl. bei Krug (l. c.), Hirzel (Z. Ph. 1853. 3), Thümmel (A. P. [3] 25. 245); über ein aus gleichen Mol. schmelzbaren und unschmelzbaren Präcipitats bestehendes Gemenge siehe bei André (C. r. 112. 859).

Eigenschaften. Weisses Pulver (Kane), kleine Rhombendodekaeder (Mitscherlich); schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von N und  $\text{NH}_3$  zur klaren, gelblichen Flüss. (Wöhler), sublimirt in höherer T. zum Theil als durchsichtige, gummiähnliche, zum Theil als weisse, undurchsichtige Masse, aus der  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufnimmt unter Hinterlassung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Kane); bei  $135^\circ$  unverändert, entwickelt bei  $180^\circ$   $\text{NH}_3$  und gibt ein weisses Sublimat, S.  $300^\circ$  (Duflos, N. Br. Arch. 23. 311); die nach vollständiger  $\text{NH}_3$ -Entwicklung dunkel gewordene Flüss. erstarrt zur rothbraunen, faserigen Masse (Krug l. c.; Vahle, N. Br. Arch. 27. 40);  $\text{H}_2\text{O}$  führt beim Kochen wie den unschmelzbaren Präcipitat in  $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  über, die Menge des aufgenommenen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist jedoch viel grösser (Kane). Säuren, auch konz. Essigsäure, lösen auf (Weyl), J wirkt der Hauptsache nach entsprechend:  $3(\text{NH}_2\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}) + 4\text{J} = 2\text{HgCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HgJ}_2 + 4\text{NH}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$  (Flückiger, B. 1875. 1619), KOH zersetzt in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  (Weyl). Das von Weyl mit flüss.  $\text{NH}_3$  dargestellte Präparat entwickelt schon in der Kälte mit KOH  $\text{NH}_3$  unter Abscheidung eines gelben, dem  $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlichen Körpers. Die Konstitution des schmelzbaren Präcipitats ist durch Rammelsberg (A. B. 1888. 173) klargestellt worden. Mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  bildet der schmelzbare Präcipitat Doppelsalze, deren empirische Formeln  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 + 0,5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 10\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  sind (André, C. r. 112. 995). Das von Rose (P. A. 20. 158) aus sublimirtem  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_3$ -Gas oder Lsg. dargestellte schwarze Quecksilberchlortürammoniak  $\text{Hg}_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  ist als ein Gemenge von schmelzbarem Präcipitat und Hg anzusehen (Barfoed l. c.).

$3\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  (?) wurde von Millon (A. ch. [3] 18. 392) durch Eingiessen von siedender  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. in einen grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$  und vollständiges Auswaschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  als schwach gelbliches Pulver erhalten. Ob dieser, sowie ein ähnlicher Körper  $5\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , die als Verbindungen von  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  und  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})\text{Cl}$  angesehen wurden, wirklich als Verbindungen, nicht als Gemenge zu betrachten sind, bleibt derzeit fraglich.

$2\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$  bleibt bei sehr gemässigtem Erhitzen von  $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  bis zum Entweichen alles  $\text{NH}_3$  und zur beginnenden Sublimation von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  als kleine, rothe, dem  $\text{HgO}$  ähnliche Krystallschuppen

zurück, ist über dem Sied. des Hg nach:  $2\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2 = 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg} + \text{N}_2$  zersetzlich, in HCl ohne Gasentwicklung als  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lösl., mit  $\text{H}_2\text{O}$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , selbst konz.  $\text{HNO}_3$ , sowie Alkalien auch beim Kochen unveränderlich (Mitscherlich, J. pr. 19. 453).

$\text{NHg}_2\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  (?) wurde von Millon (l. c.) auf Zusatz von wässerigem, verd.  $\text{NH}_3$  zu einem grossen Ueberschuss von kalter  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. als weisser, pulveriger, durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  schon veränderlicher Niederschlag erhalten; wahrscheinlich ein Gemenge.

Das durch Erhitzen von  $\text{HgCl}_2$  im trockenen  $\text{NH}_3$ -Strome (Rose, P. A. 20. 161; Grouvelle, Schw. 33. 433), durch Dest. von  $\text{HgO}$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Mitscherlich l. c.) dargestellte

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ , das dem  $\text{HgCl}_2$  gleicht, beim Erhitzen schmilzt und ohne Verlust von  $\text{NH}_3$  sublimirt, sollte nach Pesci (G. 20. 485) analog der entsprechenden J-Verbindung  $3\text{NHg}_2\text{Cl} + 4\text{HgCl}_2 + 8\text{NH}_4\text{Cl}$  sein, entspricht jedoch keiner einfachen Umrechnung, dagegen würden  $4\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{NHg}_2\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  sein; wahrscheinlich ist auch dieser Körper ein Gemenge.

Die von Schmieder (J. pr. 75. 136) aus  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit verd. HCl dargestellte sogen. Oxytrimercuriammoniumverbindung  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_3\text{O}_2) \cdot \text{Cl}$  existirt nach Pesci (l. c.) überhaupt nicht.

**Dimercuriammoniumbromid**  $\text{NHg}_2\text{Br} \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ . Nach Analogie mit den Cl-Verbindungen ist die von Mitscherlich (J. pr. 19. 455) durch Fällen einer wässerigen  $\text{HgBr}_2$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  dargestellte Verbindung  $\text{NH}_2\text{HgBr}$  als ein dem unschmelzbaren Präcipitat entsprechend zusammengesetzter Körper anzusehen. Weisses, in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. unlösl., in  $\text{NH}_3$  wösl. Pulver; zerfällt beim Erhitzen in  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , N und  $\text{H}_2\text{O}$  (?) (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7); bei sehr vorsichtigem Erhitzen unter Entwicklung von viel  $\text{NH}_3$ , jedoch keinem N, in sublimirendes  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{NH}_3$  (?) und zurückbleibendes  $2\text{NHg}_2\text{Br} \cdot \text{HgBr}_2$ ; vergl. die entsprechende Cl-Verbindung.

$\text{HgBr}_2$  absorbirt in der Kälte kein  $\text{NH}_3$ ; beim Schmelzen und Abkühlen in  $\text{NH}_3$ -Gas wird etwas weniger als  $1\text{NH}_3$  aufgenommen (Rose, P. A. 20. 160);  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht der Verbindung  $\text{NH}_4\text{Br}$  und hinterlässt ein gelbes Pulver, das mit  $\text{K}_2\text{S}$ , nicht mit  $\text{KOH}$   $\text{NH}_3$  entwickelt (Rammelsberg, P. A. 55. 248). Diese Angaben gestatten keine Deutung der Konstitution der Verbindung; vergl. bei  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ .

**Dimercuriammoniumbromat**  $\text{NHg}_2 \cdot \text{BrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich auf Zusatz eines kleinen Ueberschusses von  $\text{NH}_3$  zur wässerigen Lsg. von  $\text{Hg}(\text{BrO}_3)_2$  als gelblichweisser, langsam sich absetzender Niederschlag, der beim Erhitzen, auch in kleinen Mengen, unter Abscheidung von Hg heftig explodirt; entwickelt beim Kochen mit KJ oder  $\text{K}_2\text{S}$   $\text{NH}_3$ , mit  $\text{KOH}$  nur eine Spur (Rammelsberg, P. A. 55. 82). Bisher als  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})\text{BrO}_3$  angesehen; ist wahrscheinlich jedoch wie die entsprechenden Verbindungen mit Cl um  $\text{H}_2\text{O}$  ärmer.

Der aus  $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$  durch  $\text{NH}_3$  entstehende schwarze Körper, von dem Rammelsberg selbst schon einen Gehalt an metallischem Hg nachgewiesen hat, bedarf einer weiteren Untersuchung.



**Dimercuriammoniumjodid**  $\text{NHg}_2\text{J}$  entsteht bei der Einwirkung von flüss.  $\text{NH}_3$  auf das durch Zusammenschmelzen dargestellte und gepulverte  $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{HgO}$  als braunes Pulver; durch Trocknen im Luftstrom bei  $100^\circ$ , dann bei  $130^\circ$  wasserfrei; aus  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$  und wässriger oder alkoholischer HJ entsteht es nicht. Zersetzt sich auch bei langsamem Erhitzen unter Explosion mit blauem Lichte; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in  $\text{HCl}$  lösl., entwickelt mit Lsgn. von  $\text{KOH}$  und  $\text{KCl}$   $\text{NH}_3$  (Weyl, P. A. 121. 601).

**$\text{NHg}_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Bildung. Die bisher als Oxymercuriammoniumjodid bezeichnete Verbindung entsteht bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$ -Gas auf  $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{HgO}$  bei  $180^\circ$  nach:  $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{HgO} + 2\text{NH}_3 = 2\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})\text{J} + \text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 48. 170; Weyl l. c.). Beim Erwärmen von  $\text{HgJ}_2$  mit einem grossen Ueberschuss von konz.  $\text{NH}_3$  unter anfänglicher Weiss-, bei  $60^\circ$  Braun-, beim Kochen Dunkelfärbung nach:  $2\text{HgJ}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})\text{J} + 3\text{NH}_4\text{J}$ ; ist nur bei öfterem Kochen mit frischem  $\text{NH}_3$  rein, sonst  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ -haltig (Rammelsberg l. c.); auf Zusatz von wenig  $\text{NH}_3$  zu einer Suspension von  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  wird ein wechselndes Gemenge von  $\text{NHg}_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{J} \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{HgJ}_2$  erhalten (Nessler, Verhalten des  $\text{HgJ}_2$  zu  $\text{NH}_3$ . Freiburg 1856. 18). Beim Digeriren von  $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{KJ}$  (Rammelsberg l. c.). Beim Fälln der Lsg. von  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  mit  $\text{KOH}$  und verd.  $\text{NH}_3$  bei Anwendung von wenig  $\text{KOH}$  als hellerer, von mehr  $\text{KOH}$  dunklerer, gelbbrauner, bei Ueberschuss von  $\text{KOH}$  kermesbraun werdender Niederschlag nach:  $2\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + 3\text{KOH} + \text{NH}_3 = \text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})\text{J} + 7\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O}$  (Nessler l. c.).

Braunes Pulver, mit einem Stich ins Purpurrothe. Gibt bei  $128^\circ$  etwas hygroskopisches  $\text{H}_2\text{O}$  ab, schmilzt bei Luftabschluss in höherer T. zur dunkelbraunen Flüss., zersetzt sich weiterhin unter Explosion mit blauem Lichte in  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; wird im  $\text{HCl}$ -Strom bei  $100^\circ$  unter Entwicklung von weissen Nebeln gelb, zersetzt sich in höherer T. in  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Warme  $\text{HCl}$ -Lsg. löst zur farblosen Flüss., aus der  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  kryst.,  $\text{KJ}$  löst unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  und Bildung von freiem  $\text{KOH}$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ ; mit  $\text{K}_2\text{S}$ - (Nessler), mit  $\text{BaS}$ -Lsg. wird aller  $\text{N}$  als  $\text{NH}_3$  entwickelt;  $\text{KOH}$  zersetzt selbst beim Kochen nicht (Rammelsberg l. c.).

**$\text{NHg}_2\text{J} \cdot 3\text{NH}_4\text{J}$ ,** früher als Mercuridiammoniumjodid bezeichnet, von Pesci (G. 20. 485) als die dem schmelzbaren Präcipitat analoge Verbindung erkannt. Entsteht bei der Absorption von  $\text{NH}_3$ -Gas durch  $\text{HgJ}_2$  unter schmutzigweisser Färbung (Rose, P. A. 20. 161); beim Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  in eine Lsg. von  $\text{HgJ}_2$  in trockenem Benzol (Colson, C. r. 115. 657); bei der Einwirkung von flüss.  $\text{NH}_3$  auf  $\text{HgJ}_2$ ; aus der Lsg. in überschüssigem  $\text{NH}_3$  als dichte, krystallin. Masse, die an feuchter Luft  $\text{HgJ}_2$  abscheidet (Weyl, P. A. 131. 546); beim Sättigen des Filtr. von  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$  mit  $\text{NH}_3$ , auch durch Einwirkung von in niedriger T. ges.  $\text{NH}_3$ -Lsg. auf  $\text{HgJ}_2$ , rascher bei Gegenwart von etwas  $\text{KJ}$  (Nessler l. c.).

Schmutzigweisse (Rose), dichte krystallin. Masse (Weyl), lange, weisse Nadeln (Nessler), durch Lösen in Ae., Verdunsten desselben im  $\text{NH}_3$ -Strome lange, spiessige Nadeln (Nessler); hellgelber, krystallin. Niederschlag (Colson l. c.). Zerfällt an der Luft, noch schneller im luftverd. Raume in  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{NH}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$  spaltet ebenso,  $\text{NH}_3$ -haltiges

$\text{H}_2\text{O}$  färbt gelb, braun, wahrscheinlich unter Bildung von  $\text{NHg}_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Alk. löst zum Theil unter Hinterlassung eines gelben oder braunen Rückstandes, in Lsg. gehen  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$  und  $\text{NHg}_2\text{J} \cdot 3\text{NH}_4\text{J}$ , das durch  $\text{H}_2\text{O}$  fällbar, jedoch bald roth wid; Ae. löst zum Theil unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes (Nessler). Hierher gehören wahrscheinlich auch die folgenden Doppelsalze mit  $\text{CuJ}_2$ .

$\text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht bei der Einwirkung von Hg auf mit Alk. übergossene Kryst. von  $\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{J}_2$  als blaue Krystallmasse; aus alkoholischem  $\text{NH}_3$  umkryst. blaue, glänzende, blätterige Prismen. Aus den warm gemischten Lsgn. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ , letzteres zweckmässig im Ueberschuss, kryst. ziemlich grosse, undeutlich ausgebildete, blaue, blätterige Prismen. Zersetzt sich bei  $135^\circ$  allmählich, mit  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, durch Säuren unter Abscheidung von  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ; Zn gibt metallisches Hg und Cu,  $\text{ZnJ}_2$  geht in Lsg. (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347).

$2\text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  fällt aus der Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  in alkoholischer J-Lsg. beim Schütteln mit Hg, unter reichlicher Abscheidung von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , und Zusatz von alkoholischem  $\text{NH}_3$  zum grünen Filtr. als grüne Kryst.; auch beim Krystallisiren der warm gemischten Lsgn. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ . Grüne, glänzende Kryst., die rasch mit  $\text{H}_2\text{O}$  abzuspielen und bei Lichtabschluss im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  zu trocknen sind. Bei  $135^\circ$  entweicht allmählich alles  $\text{NH}_3$  und  $\text{HgJ}_2$  unter Hinterlassung von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ , wässrige Säuren, auch  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  zersetzen unter Abscheidung von  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , ein Gemisch von Alk. und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  löst mit grüner Farbe. Zn wirkt wie auf das vorige.

$\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ , bisher als Quecksilberjodidammoniak bezeichnet, wurde von Pesci (l. c.) als ein Gemenge von  $3\text{NHg}_2\text{J} + 5\text{HgJ}_2 + 8\text{NH}_4\text{J}$  erkannt, vielleicht entsprechend  $4\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{NHg}_2\text{J} + 2\text{HgJ}_2 + 3\text{NH}_4\text{J}$ . Entsteht durch Lösen von  $\text{HgJ}_2$  in konz., wässrigem  $\text{NH}_3$  unter anfänglicher weisser Färbung und Hinterlassung eines braunen Rückstandes von  $\text{NHg}_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Krystallnadeln (Caillot und Corriol, J. Ph. 9. 381); entsteht bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{HgJ}_2$  als weisse, pulverige Substanz (Rammelsberg, P. A. 48. 170). Durch Fällen der Lsg. von  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{K}_3\text{SbS}_4$  oder  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  mit  $\text{NH}_3$  (Rammelsberg l. c.); durch Fällen der Lsg. von  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  mit  $\text{NH}_3$ ; bei mehr  $\text{NH}_3$  entsteht  $\text{NHg}_2\text{J} \cdot 3\text{NH}_4\text{J}$  (Nessler l. c.).

Kleine, weisse (Caillot und Corriol), gelbliche (Nessler) Nadeln, anscheinend quadratische Säulen, weisses Pulver (Rammelsberg); gibt an der Luft rasch  $\text{NH}_3$  ab unter Zurücklassung von  $\text{HgJ}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren zersetzen ebenso, nur schneller (Caillot und Corriol; Rammelsberg; Nessler).

Das aus  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und wässrigem  $\text{NH}_3$  entstehende schwarze Pulver, das schon beim Trocknen nahezu alles  $\text{NH}_3$  verliert, auch das beim Kochen von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  mit  $\text{NH}_3$  sich bildende, viel metallisches Hg enthaltende schwärzliche Pulver (Rammelsberg l. c.) sind Gemenge von  $\text{NHg}_2\text{J}$ ,  $\text{HgJ}_2$  und Hg.

**Dimercuriammoniumjodat**  $\text{NHg}_2\text{JO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{JO}_3$ , bisher als Oxydimercuriammoniumverbindung betrachtet, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem wässrigem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  als weisses



Pulver, das bei 160° ohne H<sub>2</sub>O-Verlust plötzlich unter Bildung von HgJ<sub>2</sub> zersetzt wird (Millon, A. ch. [3] 18. 410).

**Dimercuriammoniumfluorid** NH<sub>2</sub>Fl.HFl.H<sub>2</sub>O, bisher als Oxydimercuriammoniumfluorid betrachtet, scheidet sich bei Zusatz von NH<sub>3</sub> zur Lsg. von HgFl<sub>2</sub> in HFl in der Kälte langsam, in der Wärme sofort als weisse Gallerte ab, wird beim Auswaschen mit H<sub>2</sub>O pulverig. Ueber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet ein weisses Pulver, das sich mit PbO auf ca. 200° erh. nach:  $6N(H_2Hg_2O)Fl.HFl + 6PbO = 9HgO + 3Hg + 6PbFl_2 + 4NH_3 + N_2 + 3H_2O$  zersetzt (Finkener, P. A. 110. 632).

Das aus Hg<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> durch Fällung mit NH<sub>3</sub> aus HFl-Lsg., wie durch Absorption von NH<sub>3</sub>-Gas entstehende schwarze Pulver, das in trockener Luft anscheinend beständig ist, selbst bei 100° nur sehr wenig NH<sub>3</sub> abgibt und dabei etwas metallisches Hg abscheidet, durch H<sub>2</sub>O in Hg und eine HgO-Verbindung zerlegt wird (Finkener, P. A. 110. 147), ist zweifellos ein Gemenge.

**Dimercuriammoniumsulfid** (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.HgSO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, früher als Oxydimercuriammoniumsulfid bezeichnet, entsteht durch Fällung der wässerigen Lsg. von HgSO<sub>3</sub>.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mit verd. KOH-Lsg. und Auswaschen mit kaltem H<sub>2</sub>O als feines, weisses Pulver; wird am Lichte langsam grau, beim Erhitzen unter Abgabe von etwas SO<sub>2</sub> bräunlich. zersetzt sich in höherer T. in SO<sub>2</sub>, wahrscheinlich auch N und einen beim starken Erhitzen flüchtigen weissen Rückstand, durch HCl wird es unter Zersetzung gelöst, lösl. in viel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. KOH entwickelt selbst beim Kochen kein NH<sub>3</sub> (Hirzel, Z. Ph. 1850. 6, 17).

**Dimercuriammoniumsulfat** (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, von Fourcroy (J. Min. 10. 388) entdeckt, von Kane (A. ch. 72. 215) näher untersucht und Ammoniakturnbith genannt, wurde in späterer Zeit als Oxydimercuriammoniumsulfat aufgefasst. Entsteht bei der Einwirkung von NH<sub>3</sub>-Lsg. auf HgSO<sub>4</sub> in der Kälte allmählich nach vorangehender Bildung von 3HgO.SO<sub>3</sub> in Siedehitze rascher (Kane l. c.); aus dem NH<sub>3</sub>-haltigen Filtr. fällt H<sub>2</sub>O noch etwas Salz; wird daraus auch durch langsames Verdunsten erhalten (Ullgren, P. A. 42. 395). Beim Eintragen von HgSO<sub>4</sub> in konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. löst sich viel von diesem Salze vollständig, H<sub>2</sub>O fällt aus der Lsg. reichliche Mengen von (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; durch Verdunsten der Lsg. an der Luft oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden sich Krusten von kleinen, harten Kryst. von konstanter Zusammensetzung, durch Verdunsten der Lsg. in einer NH<sub>3</sub>-Atm. oder über CaO grössere Kryst. von wechselnder Formel (Millon, A. ch. [3] 18. 402). Beim Digeriren von 3HgO.SO<sub>3</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. bis zum Weisswerden des Rückstandes (Ullgren l. c.). Beim Digeriren von frisch gefälltem HgO mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen viel rascher (Hirzel l. c.). Beim Kochen von HgSO<sub>4</sub>.2NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O mit wiederholt erneuertem H<sub>2</sub>O bis zum Schwinden der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reaktion in der Flüss. (Schmieder, J. pr. 75. 147; vergl. auch Rammelsberg, A. B. 1888. 173).

Schweres, weisses Pulver (Kane), Krystallkrusten (Millon); auch nach dem Trocknen weiss, adhärierend (Hirzel), etwas gelblich (Ullgren; Schmieder). Bei 115° noch unverändert (Schmieder); zerfällt beim

Erhitzen unter Braunfärbung und Entwicklung von viel  $\text{H}_2\text{O}$  und einer Spur von  $\text{NH}_3$  in N und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (Kane), neben Hg (Schmieder); das aus  $\text{HgO}$  dargestellte zersetzt sich unter Braunfärbung plötzlich unter heftigem Zischen und Abgabe von viel  $\text{H}_2\text{O}$ , dabei schmilzt die Masse zum dicken, gelben Oele, das beim Abkühlen weiss erstarrt; in höherer T. bilden sich Hg-Dampf und  $\text{SO}_2$  (Hirzel). In  $\text{H}_2\text{O}$  spurenweise lösl. (Kane), in  $\text{HCl}$  lösl. (Hirzel).  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt in  $\text{HgS}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Kane),  $\text{K}_2\text{S}$  entwickelt  $\text{NH}_3$  (Schmieder); konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führt bei längerem Kochen in  $3\text{HgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über (Hirzel), konz. Säure löst nicht, verd. dagegen leicht (Schmieder). In  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. beim Kochen unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  lösl. (Schmieder); in viel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ziemlich lösl. ohne  $\text{NH}_3$ -Entwicklung (Hirzel);  $\text{HNO}_3$  löst unter Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  (Kane), die Lsg. enthält  $\text{NH}_3$  (Ullgren), es ist unlösl. in  $\text{HNO}_3$  (Hirzel; Schmieder).  $\text{KOH}$  entwickelt kein  $\text{NH}_3$  (Ullgren), nur nach langem Kochen wenig  $\text{NH}_3$  unter gelblicher Färbung des Rückstandes (Hirzel); beim Kochen mit verd.  $\text{KOH}$  wird  $\text{NH}_3$  entwickelt, gelbes  $\text{HgO}$  bleibt zurück (Schmieder).

$(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Von den von Millon (l. c.) dargestellten, schwefelsaures Quecksilberoxydammoniak genannten Verbindungen  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  existirt nach Pesci (G. 20. 485) keine einzige, sondern beim Eintragen von  $\text{HgSO}_4$  in abgekühlte, konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. und Verdunsten der Lsg. in einer  $\text{NH}_3$ -Atm. über  $\text{CaO}$  entsteht nur  $(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; die von Millon erhaltenen Verbindungen bilden sämmtlich grosse, prismatische, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzliche Kryst.

$7(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , früher als  $3\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_2\text{Hg})_2\text{SO}_4$  betrachtet, entsteht bei längerer Einwirkung von kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Lsg. geht, und Waschen, bis das Filtr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -frei ist (Schmieder; Pesci), auch durch Eingiessen einer Lsg. von  $\text{HgO}$  in kalte, wässrige Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in viel  $\text{H}_2\text{O}$  und Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Schmieder). Schweres, weisses, erdiges Pulver, das bei  $115^\circ$  ohne Gewichtsverlust gelb wird; beim Erhitzen im Röhrchen entwickelt es unter Braunfärbung  $\text{H}_2\text{O}$ , dann Hg und N, der nach dem Erkalten weisse Rückstand ist  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$  entzieht ohne Aenderung der Farbe  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HCl}$  konz. oder verd. löst leicht,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. löst beim Kochen leicht unter reichlicher  $\text{NH}_3$ -Entwicklung,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in grosser Verdünnung löst leicht, konz. nicht; mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. wird unter Auflösung das ursprüngliche Salz zurückgebildet.  $\text{HNO}_3$  löst weder in konz. noch verd. Zustände,  $\text{KOH}$  in verd., siedender Lsg. entwickelt  $\text{NH}_3$  und nimmt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf, konz. verwandelt schliesslich in gelbes  $\text{HgO}$  (Schmieder).

Hierher muss auch das schwefelsaure Oxydimercuroammonium von Kane  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{Hg}_2)_2\text{SO}_4$ , das aus  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  als dunkelgraues Pulver erhalten wird, gestellt werden; nach Lefort (J. Ph. 1845. 5) enthält es metallisches Hg, amalgamirt Aublech; nach Pesci (G. 21. II. 569) entzieht ihm verd.  $\text{HNO}_3$  in der Kälte unter Entwicklung von NO metallisches Hg, wodurch der Rückstand weiss wird und die Zusammensetzung  $7(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  annimmt; die graue Verbindung ist dieses Salz +  $28\text{Hg}$ , entstanden nach:  $28\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 56\text{NH}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 7(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



$12\text{H}_2\text{O} + 28\text{Hg}$ ; durch Behandlung mit  $\text{KOH}$  geht es in  $(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über.

$(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieses dem schmelzbaren, weissen Präcipitat entsprechende Sulfat ist nach Pesci (G. 20. 485) identisch mit dem von Schmieder (J. pr. 75. 136) dargestellten  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Eintragen von gelbem  $\text{HgO}$  in kalte Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , wobei vor erfolgter vollständiger Lsg. des zugesetzten  $\text{HgO}$  kein weiteres einzutragen ist; sobald ein weisses, basisches Salz sich auszuschcheiden beginnt, wird mit dem Zusatz von  $\text{HgO}$  aufgehört.

Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder im Vakuum kryst. Büschel von feinen Nadeln, aus verd. Lsgn. nach Wochen orthorhombische, wasserhelle, lebhaft glasglänzende Kryst., die am Lichte und an der Luft matt werden; bei  $90^\circ$  unverändert, wird bei  $115^\circ$  unter Abgabe des ganzen  $\text{H}_2\text{O}$  röthlich. Beim Erhitzen im Glasrohre entweicht zuerst  $\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{NH}_3$ , weiterhin sublimirt ein beim Erkalten weiss werdender gelber Körper und  $\text{Hg}$ , der dabei bleibende rothbraune Rückstand schmilzt unter Aufschäumen, entwickelt  $\text{SO}_2$ , bei starkem Erhitzen tritt vollständige Verflüchtigung ein. Durch die kleinste Menge kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht das vorige Salz, durch  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$   $(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{HCl}$  konz. oder verd. löst,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ebenfalls,  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt vollständig in  $\text{HgS}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. zersetzt in  $\text{HgSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es, ebenso verhält sich  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  konz. löst nicht, sehr verd. löst.  $\text{KOH}$  verd. entwickelt schon in der Kälte  $\text{NH}_3$  und liefert ein basisches Salz, konz. führt beim Kochen in  $\text{HgO}$  über (Schmieder).

Nach Pesci (l. c.) existirt auch ein Salz  $5(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 14(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , dagegen das von Schmieder beschriebene Oxytrimercuri- und Oxydimercuriammoniumsals  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg})_2\text{SO}_4 \cdot \text{N}(\text{H}_2\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg})_2\text{SO}_4$  nicht.

**Mercuriimidulosulfonat**  $\text{Hg}[\text{N}=(\text{SO}_2\text{H})_2]_2$ , aus der freien Säure, über deren Darstellung bei derselben zu vergl., darstellbares  $\text{Hg}$ -Salz, gibt eine grosse Zahl sogen. basischer Salze, die viel beständiger als die sauren Salze, so:

- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ , weisse, dünne Prismen;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3\text{Na})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , leichter lösl. als K-Salz;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Sr}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , löslicher als Ba-Salz;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Ba}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische Nadeln;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Mg}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , strahlenförmig erstarrende Masse;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Zn}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , wie Mg-Salz;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Cd}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , unlösl., harte Krusten;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Cu}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , wenig beständige, lösl., bläuliche, warzenförmige Kryst.;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3\text{Ag})_2(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , lange, wenig beständige Nadeln;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4(\text{Hg}_2)_2$ , mikroskopische, fast unlösl. Kryst.;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Mn}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , unbeständige, harte, röthliche Krusten;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Co}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , rothe, strahlenförmige Krystallmasse;
- $\text{HgN}_2(\text{SO}_3)_4\text{Ni}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , smaragdgrüne, voluminöse Prismen (Berglund, B. 1876. 252; auch Bl. [2] 25. 452).

### Mercuronitrit

ist nicht mit Sicherheit bekannt; über Versuche zur Darstellung vergl. Pélignot (A. ch. 54. 25), Niemann (N. Br. Arch. 4. 25), Lefort (N. J. Ph. 8. 5), Gerhardt (A. ch. 72. 74), Lang (J. pr. 86. 295), Velej (Ch. N. 66. 175, 189, 200, 214, 225).

**Mercurinitrit** ist in fester Form nicht bekannt, wohl aber in Lsg. und als Doppelsalz mit  $\text{KNO}_3$ .

$\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$  entsteht aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - und überschüssiger  $\text{KNO}_3$ -Lsg. beim Verdunsten der hellgelben Flüss. in schönen, strohgelben, rhombischen Tafeln oder Prismen (Lang l. c.), gewöhnlich prismatische, mitunter tafelförmige, rhombische Kryst. (Fock, Z. Kryst. 17. 177); lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; die neutrale Lsg. zersetzt sich nicht beim Kochen, gibt mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  eine gelbweisse, in  $\text{H}_2\text{O}$  zum Theil lösl. Fällung; das Filtr. wird durch  $\text{NH}_3$  wieder gefällt; unlösl. in Alk. (Lang l. c.).

### Mercuronitrat.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 559,30; 100 Thle. enthalten 74,30  $\text{Hg}_2\text{O}$ , 19,28  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 6,42  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Geschichtliches.** Kryst. Nitrat, ob von  $\text{Hg}_2\text{O}$  oder  $\text{HgO}$  ist nicht ersichtlich, kannte Basilius Valentinus und empfahl es gegen eine Reihe von Krankheiten; das kryst. Salz wurde als Quecksilbersalpeter, vielfach auch als Quecksilbervitriol bezeichnet; den Unterschied zwischen den in kalt und warm bereiteten Lsgn. enthaltenen Salzen, somit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  erkannte zuerst Bergman 1775 (Kopp, Gesch. 4. 195).

**Bildung und Darstellung.** Entsteht bei der Einwirkung von verd.  $\text{HNO}_3$  (1 Vol.  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,42 und 1 bis 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) auf überschüssiges  $\text{Hg}$  in der Kälte bis zur Bildung kurzer Säulen (Lefort l. c.); bei längerer Einwirkung bildet sich basisches  $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich, P. A. 9. 387). Bei der Einwirkung von mit 2 bis 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  verd.  $\text{HNO}_3$  auf überschüssiges  $\text{Hg}$  in mässiger Wärme, Abgiessen der Lsg. nach Ablauf der starken Reaktion und Krystallisation (Marignac, A. ch. [3] 27. 328). Bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf  $\text{Hg}$  entsteht nicht  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , wie Baudrimont (Traité de chim.) angibt, sondern  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  neben  $\text{NO}$  (Gerhardt, A. 72. 74); die Reaktion verläuft nach:  $2\text{Hg} + 2(\text{NO})\text{NO}_3 = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}$  (Divers und Schmidzu, Soc. 47. 630). Durch Eindampfen der Lsgn. eines der basischen Salze in verd.  $\text{HNO}_3$  (Lefort l. c.). Durch Lösen von  $\text{Hg}$  in konz., heisser  $\text{HNO}_3$ , Abdampfen der Lsg. zur Trockne, Verreiben des auch  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  enthaltenden Rückstandes mit  $\text{Hg}$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , Lösen in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von wenig  $\text{HNO}_3$  und Krystallisiren der filtr. Lsg. (Buchholz). Beim Einleiten von  $\text{H}$  oder  $\text{NO}$  in die mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerte wässerige Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Velej, Ch. N. 66. 175, 189, 200, 214, 225).



Eigenschaften. Kurze, wasserhelle Säulen (Mitscherlich); von einem monoklinen Prisma sich ableitende tafelförmige Kryst., aus  $\text{HgO}$ -haltigen Lsgn. auch gefurchte, sechsseitige Prismen (Gerhardt l. c.); nach Messungen von Marignac (l. c.) monokline Kryst., nicht wie Descloizeaux annahm, Rhomboëder. Verwittert an trockener Luft, mitunter auch nicht; die Kryst. halten gewöhnlich viel Mutterlauge eingeschlossen (Marignac), verlieren an der Luft alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Lefort), rascher im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Lefort; Marignac). Schmilzt leicht (Gerhardt), bei  $70^\circ$  (Lefort). Ueber thermoelektrische Kraft vergl. bei Bouty (C. r. 90. 917). Bildungswärme für  $(\text{Hg}_2^+\text{O}, 2\text{HNO}_3\text{Aq}) = 47990 \text{ cal.}$ , für  $(\text{Hg}_2^+\text{O}, 2\text{HNO}_3\text{Aq}) = 5790 \text{ cal.}$  (Thomson l. c.). Nach der kryoskopischen Methode ergibt sich die Molekulargrösse zu  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , die in vielen Lehrbüchern acceptirte Formel  $\text{HgNO}_3$  ist unrichtig (Canzoneri, G. 23. II. 432).  $\text{O}_3$  oxydirt vollständig (Mailfert, C. r. 94. 869, 1186). Wenig warmes  $\text{H}_2\text{O}$  löst vollständig, mehr  $\text{H}_2\text{O}$  spaltet in  $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  und ein saures Salz (Proust). KSH reduzirt zu Metall (Myers, B. 1873. 440);  $\text{NH}_3$ -Gas in grösserer Menge schwärzt sofort, wenig  $\text{NH}_3$  gibt ein weisses, bunt schillerndes Häutchen; die Reaktion ist sehr empfindlich (Hager, Ch. C. 1883. 569).  $\text{HNO}_3$  verd. löst als saures Salz, sogen. kaltbereitete  $\text{Hg}$ -Lsg., die an der Luft sich oxydirt, die menschliche Haut am Lichte dauernd purpurn, dann schwarz färbt (Proust), mit  $\text{HCN}$  unter Abscheidung von  $\text{Hg}$  (Scheele, Opusc. 2. 165)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gibt (Jahn, A. 21. 149). Verpufft mit P gemengt durch Schlag heftig, auf glühenden Kohlen schwach, aber mit lebhafter Flamme (Brugnatelli, A. ch. 27. 74).  $\text{NaCl}$  fällt alles  $\text{Hg}$  als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , das Filtr. enthält keine freie Säure (Mitscherlich).  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wird von der warmen Lsg. so reichlich gelöst, dass beim Abkühlen perlmutterglänzende Kryst. erhalten werden (Debray, C. r. 70. 995).

$2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , basisches Salz, entsteht beim wiederholten Waschen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  oder  $4\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , bis hellgelbe Färbung eintritt; durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  tritt diese Färbung rascher auf, das Salz enthält jedoch zumeist metallisches  $\text{Hg}$ ; mit etwas  $\text{KOH}$  ist die Ausbeute grösser, das Salz jedoch weniger rein und weniger schön gefärbt (Kane, A. ch. 72. 252); bei Einwirkung von wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf die genannten Salze bildet sich  $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , von viel  $\text{H}_2\text{O}$   $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das bei  $40^\circ$  zu trocknen ist (Marignac l. c.); bei langem Stehen der wässerigen Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  bilden sich nadelkopfgrosse, gelbe Kryst. (Kane). Wird beim längeren Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung eines grauen, zumeist aus metallischem  $\text{Hg}$  bestehenden Pulvers und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  zersetzt (Kane); es tritt Schwarzfärbung ein (Marignac); beim Erhitzen gibt es rothe Dämpfe, Tropfen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HgO}$  (Kane).

$5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erwärmen von überschüssigem  $\text{Hg}$  mit verd.  $\text{HNO}_3$  durch längere Zeit auf  $40$  bis  $80^\circ$  (Lefort, N. J. Ph. 8. 5). Durch Zusatz von  $\text{KHCO}_3$  zur Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages und Eindampfen des Filtr. (Lefort). Durch Eindampfen von überschüssigem  $\text{Hg}$  mit  $\text{HNO}_3$  zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  (Lefort). Durch Erhitzen des  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und Abkühlen des Filtr.

(Gerhardt, A. ch. 72. 74). Durch Kochen der Lsgn. oder Mutterlaugen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $4\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Hg durch längere Zeit und unter Ersatz des verdampfenden  $\text{H}_2\text{O}$  und Krystallisation des Filtr., auch durch Einwirkung von Hg auf die in der Mutterlauge befindlichen Kryst. dieser Salze in der Kälte (Marignac l. c.), Schiefe, an der Luft wenig veränderte Prismen (Lefort), glänzende, farblose, gewöhnlich etwas gelbliche Prismen (Gerhardt), farblose, oft zolllange, harte, glänzende, triklone Kryst. (Marignac). Messungen bei Marignac, Gerhardt. Weder im Vakuum noch bei  $100^\circ$  veränderlich (Marignac). Als Zusammensetzung wird von Lefort  $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , von Gerhardt  $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angenommen.

**$4\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Durch mässiges Erwärmen von überschüssigem Hg mit  $\text{HNO}_3$ , Verdünnen der Lsg. mit dem zwei- bis dreifachen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  und Dekantiren der Flüss. nach Ablauf der stärkeren Reaktion entstehen Kryst. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , die mit der Mutterlauge und Hg erw. sich lösen; beim Erkalten kryst. dann dieses basische Salz (Marignac l. c.). Durch Kochen von 1 Thl.  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,42 und 5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit überschüssigem Hg durch 5 bis 6 Stunden unter Ersatz des verdampfenden  $\text{H}_2\text{O}$  (Lefort). Farblose, glänzende, durchsichtige, platte, rhombische Nadeln oder Prismen (Rammelsberg, Kryst. Ch. 1855. 118); Messungen siehe bei Marignac (l. c.). Verwittert weder an der Luft noch im Vakuum, bei  $100^\circ$  ist es eine Zeit lang unveränderlich, verliert dann unter Gelbfärbung an Gewicht (Marignac).

**Doppelsalze des  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Abdampfen der Lsgn. der beiden Salze in säulenförmigen Kryst. (Pagenstecher, Rep. 14. 188); kryst. rhombisch (Rammelsberg, P. A. 109. 377); die wässrige Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$ , auch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  grau gefällt.

**$2\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$**  entsteht durch Lösen von kryst.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in ges., saurer Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  unter Erwärmen; kleine, durch Erwärmen mit der Mutterlauge und Abkühlen grössere Kryst., mitunter auch wasserhaltige Prismen; fast so lichtempfindlich wie  $\text{AgCl}$ , wird im zerstreuten Lichte fast momentan fleischfarben, dann schmutziggelblich, durch Umkrystallisiren aus heissem,  $\text{HNO}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  wieder farblos.  $\text{H}_2\text{O}$  zieht  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  aus unter Zurücklassung eines citronengelben, beim Erhitzen grünlich werdenden Rückstandes; sehr reichlich lösl. in der warmen Mutterlauge und in heisser, verd.  $\text{HNO}_3$ , aus der es in grösseren Kryst. anschießt (Städeler, A. 87. 129).

**$2\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$**  fällt beim Vermischen der beiden Salzlsgn. als schwerer, weisser, aus kleinen regulären Kryst. bestehender Niederschlag aus, wird am Lichte in der sauren Lsg. gelblich, im trockenen Zustande citronengelb, dann bräunlichgrün, durch Umkrystallisiren aus  $\text{HNO}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  wieder farblos.  $\text{H}_2\text{O}$  verhält sich wie gegen das Sr-Salz, Löslichkeit in der Mutterlauge und verd.  $\text{HNO}_3$  ist wie beim Sr-Salze, nur viel geringer (Städeler l. c.).

**$2\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$**  entsteht beim Vermischen der konz. Lsgn. der beiden einfachen Salze sogleich als schwerer, weisser, aus regulären Kryst. bestehender Niederschlag; aus verd. Lsgn. nach einiger Zeit in schwach gelblichen, lebhaft diamantglänzenden, regelmässigen Octaëdern;



grössere Kryst. grünlichgelb, verzerrt wie  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zieht  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aus unter Hinterlassung eines citronengelben Rückstandes; beim Kochen mit der sauren Mutterlauge oder verd.  $\text{HNO}_3$  lösen sich die ursprünglichen Kryst., schiessen beim Erkalten wieder an (Städeler l. c.).

### Mercurinitrat.

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 467,26; 100 Thle. enthalten 46,18  $\text{HgO}$ ,  
23,08  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 30,74  $\text{H}_2\text{O}$ .

Geschichtliches siehe bei  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

**Bildung und Darstellung.** Entsteht beim Auflösen von  $\text{HgO}$  in überschüssiger  $\text{HNO}_3$ ; durch Kochen von  $\text{Hg}$  oder  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{HNO}_3$ -Ueberschuss, bis mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{HCN}$  keine Trübung mehr erfolgt. Kryst. aus der möglichst neutralen und konz. Lsg. bei  $-15^\circ$  in klaren, farblosen, bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll langen, rhombischen Tafeln (Regnault, Cours élément. 1851. 3. 222); die Kryst. schmelzen bei Zimmerwärme zur farblosen Flüss., die T. erhält sich dabei konstant auf  $6,6^\circ$ ; aus dieser Flüss. scheidet sich  $3\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ab (Ditten, J. 1854. 366). Beim Verdunsten der ursprünglichen Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{CaO}$  scheiden sich grosse Kryst., auch nur Krystallkrusten, auf Zusatz von rauchender  $\text{HNO}_3$  zur möglichst konz. Lsg. ein weisser Krystallbrei von zerfliesslichem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ab; beim langen Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Verlust von  $\text{HNO}_3$  zersetzlich (Millon, A. ch. [3] 18. 361). Die Bildungswärme für  $(\text{Hg}, \text{O}, 2\text{HNO}_3 \text{Aq}) = 37070 \text{ cal.}$ , für  $(\text{HgO}, 2\text{HNO}_3 \text{Aq}) = 6400 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376). Die zum Syrup abgedampfte Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , sogen. heiss bereitete Hg-Lsg., hat SG. 3,47 (Proust), schmeckt scharf metallisch, färbt bei Einwirkung des Lichtes die Haut schwarzroth; bei weiterem Konzentriren und Abkühlen kryst. eines der genannten basischen Salze (Mitscherlich l. c.). Beim Einleiten von  $\text{H}$  in die mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerte, wässrige Lsg. des Salzes wird  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , nicht  $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$  gebildet (Veley, Ch. N. 66. 175, 189, 200, 214, 225).  $\text{H}_2\text{O}$  fällt aus konz. Lsgn. ein gelbes, basisches Salz, das Filtr. wird durch mehr  $\text{H}_2\text{O}$  nicht gefällt; die Lsg. löst  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , (Schlesinger, Rep. 25. 74),  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgSCN}$  (Wackenroder, A. 41. 317); 1 Thl.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  löst sich beim Erwärmen in einer Lsg. von 2 Thln.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , die Ag-Verbindungen lösen sich so reichlich, dass sie aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. umkryst. werden können, doch entstehen dabei keine Doppelsalze (Debray, C. r. 70. 995);  $\text{NO}$  verhält sich gegenüber der mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten, wässrigen Lsg. wie  $\text{H}$  (Veley l. c.); bei der Einwirkung von  $\text{NO}$  oder Nitriten und nachfolgender Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht  $\text{NH}_2\text{OH}$  (Divers und Haga, Soc. 51. 48).

$3\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , basisches Salz, wird durch Waschen von  $2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Aufhören der sauren Reaktion, auch durch Erhitzen eines der Nitrate bis zur Bildung einer weissen Masse, die zu pulvern und mehrmals mit

kaltem  $H_2O$  zu waschen ist, erhalten. Weisses, krystallin. Pulver; bei  $120^\circ$  wasserfrei; das gleichfalls weisse, wasserfreie Salz beginnt bei  $260^\circ$  sich zu zersetzen. Lebhaftes Zersetzen tritt erst beim Sied. des  $Hg$  ein, Gelbfärbung nur nach dem Entweichen erheblicher Mengen von  $N_2O_3$ . Wird durch Waschen mit kaltem  $H_2O$  nach einiger Zeit rosafarben, später dunkler gefärbt, schliesslich bleibt rothes  $HgO$  (Millon, A. ch. [3] 18. 361); kochendes  $H_2O$  zersetzt ebenso, aber schneller (Brugnatelli; Mitscherlich, P. A. 9. 397; Millon); Alkalichloride führen in purpurrothes  $HgCl_2 \cdot 3HgO$ ,  $K_2SO_4$  oder  $Na_2SO_4$  in  $3HgO \cdot SO_3$ ,  $K_2CrO_4$  in das entsprechende Chromat über (Millon).

$2HgO \cdot N_2O_3 \cdot H_2O$  entsteht durch Lösen von  $HgO$  in mit dem gleichen Vol.  $H_2O$  verd.  $HNO_3$  vom SG. 1,45; durch längeres Stehen von gelbem  $HgO$  mit der sauren Lsg. von  $Hg(NO_3)_2$ . Fast luftbeständige, wenig feucht werdende Nadeln (Millon l. c.).

$2HgO \cdot N_2O_3 \cdot H_2O$ . Durch Abdampfen und Abkühlen der sauren Lsg. von  $Hg(NO_3)_2$  kryst. wasserhelle, lange Säulen oder Nadeln von metallischem, nicht saurem Geschmack (Kane); rhombische, tafelförmige Kryst., Messungen bei Marignac (Rech. sur l. formes crist. Genève 1855. 57), Rammelsberg (Neueste Forschungen. Leipzig 1855. 57). An feuchter Luft zerfliesslich (Donovan; Kane), zerfällt beim Erhitzen in theilweise zersetzte  $HNO_3$  und  $HgO$ , mit kaltem  $H_2O$  in  $Hg(NO_3)_2$  und ein gelbes, basisches Salz; die Lsg. gibt beim Abdampfen wieder das ursprüngliche Salz (Kane); beim Kochen mit  $H_2O$  entsteht schliesslich  $HgO$  (Mitscherlich l. c.). Mit  $NaCl$  und etwas  $H_2O$  zusammengerieben zerfällt es in  $HgCl_2$  und  $HgCl_2 \cdot 3HgO$  (Mitscherlich); lösl. in  $HNO_3$ -haltigem  $H_2O$ .

$2HgO \cdot N_2O_3 \cdot 3H_2O$  wird durch Schmelzen von  $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$  und Krystallisation in kurzen, durchsichtigen, farblosen Krystallnadeln erhalten, die an der Luft weiss und undurchsichtig, durch  $H_2O$  weiss werden (Ditten l. c.).

**Mercuriomercurinitrat.**  $Hg_2O \cdot 2HgO \cdot N_2O_3$  entsteht beim Kochen von 2 Thln.  $Hg$  mit 3 Thln.  $HNO_3$  vom SG. 1,2 bis zur vollständigen Lsg.; durch Oxydation von  $Hg_2(NO_3)_2$  beim längeren Aufbewahren; beim Schmelzen dieses Salzes unter Entwicklung von  $NO$  (Gerhardt, A. 72. 74); es wurde wiederholt für  $Hg_2(NO_3)_2$  gehalten. Gelbe Salzmasse; beim Erhitzen auf  $100^\circ$  entweicht unter dunkelgelber Färbung etwas  $H_2O$ , wird beim Abkühlen wieder heller; erst bei  $260^\circ$  zersetzt es sich unter Dunkelfärbung und Entwicklung rother Dämpfe, lässt in etwas höherer T.  $HgO$  zurück, wird durch Kochen mit  $H_2O$  bei Luftzutritt in  $Hg_2(NO_3)_2$ ,  $HgO$  und  $Hg$ , bei Luftabschluss in  $Hg(NO_3)_2$ ,  $HgO$  und  $Hg_2O$  zersetzt.  $HCl$  löst  $HgCl_2$  unter Hinterlassung von  $Hg_2Cl_2$ ; mit  $NaCl$  zusammengerieben wird es braunroth,  $H_2O$  löst dann  $HgCl_2$ . Bei der Digestion mit  $BaCO_3$  und  $H_2O$  wird alle  $HNO_3$  aufgenommen (Brooks, P. A. 66. 63).

**Verbindungen des  $Hg(NO_3)_2$ .**  $Hg(NO_3)_2 \cdot HgJ_2$  wird erhalten auf Zusatz von überschüssigem  $J$  zu einer siedenden Lsg. von  $Hg(NO_3)_2$  vom SG. 1,35, die so viel  $HNO_3$  enthält, dass sie durch  $H_2O$  nicht getrübt wird; die Flüss. erstarrt beim Abkühlen zur perlmutterglänzenden Krystallmasse (Preuss, A. 29. 326; Kraut, B. 1885. 3461); durch Lösen von  $HgJ_2$  in siedender  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. und Krystallisiren



(Preuss; Kraut); durch Lösen von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  oder  $\text{HgJ}_2$  in heisser  $\text{HNO}_3$  unter Entwicklung von  $\text{NO}$ , bei  $\text{HgJ}_2$  auch von  $\text{J}$  (Souville, J. Ph. 26. 474); durch Kochen von  $\text{HgJ}_2$  mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,3, Säure von SG. 1,2 löst erst nach langem Kochen, beim Abkühlen kryst.  $\text{HgJ}_2$  neben dem Doppelsalz; wird bis zum Farbloswerden der Flüss. gekocht, so kryst. nur das Doppelsalz (Kraut).

Weisse, perlmutterglänzende Schuppen (Preuss; Souville), eben- solche Blättchen (Kraut); kann wegen Zersetzlichkeit nicht mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. gewaschen werden (Souville), schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich dabei in  $\text{HgO}$ , sublimirendes  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt rasch und vollständig in die beiden Bestandtheile (Preuss);  $\text{NH}_3$ , auch  $\text{KOH}$ -Lsg. scheiden  $\text{HgO}$  ab neben sich lösendem  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$  resp.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$  (Preuss), Alk. wirkt wie  $\text{H}_2\text{O}$  (Souville), Ae. zersetzt weniger (Riegel, J. Ph. 11. 396).

$2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{HgJ}_2$  entsteht durch Lösen von  $\text{HgJ}_2$  in dem heissen Filtr. von dem folgenden Salze nach Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$  und mehrtägigem Stehen als weisse, seideglänzende Nadeln, die an feuchter Luft bald roth werden; zersetzt sich beim Schmelzen wie das vorige, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. leicht zersetzt (Riegel l. c.); die Darstellung gelang nicht (Kraut l. c.).

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$  wird durch Füllen einer siedenden Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit der Hälfte der theoretischen Menge von  $\text{KJ}$ , Eindampfen und Krystallisiren erhalten (Liebig, Schw. 49. 255). Kleine, glänzende, rothe Kryst., beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in die Bestandtheile zersetzt (Riegel l. c.); die Darstellung gelang nicht (Kraut).

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$  entsteht bei der unvollständigen Fällung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  und kurzes Auswaschen des Niederschlages mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose, P. A. 13. 67). Durch Einwirkung von kalter rauchender oder heisser, verd.  $\text{HNO}_3$  auf den mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus  $\text{HgO}$ -Salzen entstehenden Niederschlag, unter Bildung von viel  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , jedoch nur Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; der Niederschlag ist bis zur neutralen Reaktion zu waschen, bei  $40^\circ$ , dann bei  $50^\circ$ , zuletzt bei  $100^\circ$  zu trocknen (Barfoed, J. pr. 93. 230). Durch Erwärmen von  $\text{HgS}$  mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. bis zum vollständigen Weisswerden; auch der aus  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzen gefällte Niederschlag von  $\text{HgS}$  und  $\text{S}$  verhält sich so, das  $\text{Hg}$  wird vom überschüssigen  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  als  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  gelöst (Barfoed l. c.). Durch Lösen von  $\text{HgS}$  in  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und Füllen mit  $\text{HNO}_3$  oder Alkalinitrat (Palm, Ch. C. 1863. 122).

Weisses Pulver, das beim Erhitzen im Röhrchen viel  $\text{Hg}$ , wenig  $\text{HgS}$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NO}$  entwickelt (Rose).  $\text{H}_2\text{O}$  färbt beim Kochen grau, löst nur sehr wenig (Barfoed);  $\text{HCl}$  löst in der Wärme ohne Entwicklung von  $\text{NO}$ , Abscheidung von  $\text{S}$  und Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Barfoed);  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt vollständig in  $\text{HgS}$  und  $\text{HNO}_3$  (Rose);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,84 entwickelt bei ganz mässigem Erwärmen  $\text{SO}_2$  und führt vollständig in  $\text{HgSO}_4$  über; nur etwas wasserhaltige Säure entwickelt  $\text{HNO}_3$ , keine  $\text{SO}_2$ ; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet  $\text{HgS}$  und  $\text{HgSO}_4$  (Barfoed);  $\text{HNO}_3$  zersetzt gar nicht (Rose), nur äusserst wenig (Barfoed).  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  lösen unter Zersetzung und Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rose). Wird durch kalte Lsgn. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erst gelb, dann schwarz, durch siedende Lsgn. sogleich schwarz gefärbt (Rose).

$2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{HgS} \cdot \text{HgO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Erhitzen von HgS mit  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,2 im geschlossenen Rohre auf  $120^\circ$  als weisse, krystallin., in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,2 vollkommen unlösl. Masse, färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt und zersetzt sich sodann unter Entwicklung von rothen Dämpfen; vollkommen flüchtig; wird mit KOH erst gelb, dann braun, zuletzt schwarz; dem so veränderten Körper entzieht  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,2 Hg unter Hinterlassung von HgS; mit konz. NaCl-Lsg. zersetzt es sich nach:  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{HgS} \cdot \text{HgO} + 6\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 6\text{HgS} + 3\text{HgCl}_2 + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH}$  (Gramp, J. pr. [2] 14. 299).

**Dimercuriammoniumnitrat**  $\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bisher als Oxydimercuriammoniumnitrat beschrieben; die richtige Formulirung rührt von Rammelsberg (A. B. 1888. 173) und Pesci (G. 20. 485) her. Entsteht durch Fällung einer verd.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  in geringem Ueberschuss (Soubeiran, J. Ph. 12. 465, 509, 561); die Lsg. muss heiss gefällt oder nach der Fällung in der Kälte gekocht werden; bildet sich auch durch Auskochen des Doppelsalzes  $3\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Kane, A. ch. 72. 216).

Weisses, körniges Pulver, wird beim Erhitzen unter Gelbfärbung und Bildung von N,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , O und Hg zersetzt. HCl löst in der Kälte,  $\text{H}_2\text{O}$  fällt es als körniges Pulver, kochende HCl entwickelt  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt in HgS und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst wenig ohne Zersetzung,  $\text{NH}_3$  löst,  $\text{H}_2\text{O}$  fällt die Lsg. nur zum Theil.  $\text{HNO}_3$  wirkt wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KOH zersetzt selbst beim Kochen nicht, entwickelt kein  $\text{NH}_3$  (Soubeiran; Kane).

**$\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$** . Das dem unschmelzbaren Präcipitat entsprechende Salz galt bisher als  $2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . Entsteht durch Lösen von  $3\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. und Abdampfen; auch durch Uebersättigen von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bis zur Lsg. des Niederschlages und Abdampfen. Gelbliche, sternförmig vereinigte Kryst. HCl zersetzt leicht, ebenso Alkalihydrosulfide;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KOH und  $\text{NH}_3$  sind ohne Wirkung,  $\text{HNO}_3$  löst sehr wenig,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zersetzt nur schwierig und unvollständig (Mitscherlich, P. A. 9. 387; 16. 41).

Hierher gehört auch vielleicht das aus einem Gemisch von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. nach einigen Stunden sich abscheidende Salz von Pagenstecher (Rep. 15. 252), sowie der bei der Digestion von HgO mit  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ -Lsg. entstehende weisse Körper von Hirzel (Ueber Einwirkung des HgO auf  $\text{NH}_3$ . Leipzig 1852).

**$\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , gleichfalls als Oxydimercuriammoniumdoppelsalz aufgefasst, entsteht durch Lösen von  $3\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in konz., siedender  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ -Lsg. und Krystallisiren, auch durch Kochen von HgO mit  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ -Lsg. als glänzende Nadeln, die nach einiger Zeit matt und undurchsichtig werden.  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$  und hinterlässt wieder  $3\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Kane l. c.).

**$3\text{NHg}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , früher als Doppelsalz von  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O})$  und  $\text{NH}_2\text{Hg}$  betrachtet, wird erhalten durch Fällung einer verd., möglichst wenig freie Säure enthaltenden  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit nicht überschüssigem verd.  $\text{NH}_3$ ; durch ganz kurzes Kochen von  $3\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  mit  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$  als weisser, zarter Niederschlag;  $\text{H}_2\text{O}$  entzieht beim Kochen



$\text{NH}_4.\text{NO}_3$  und führt in körniges  $\text{NHg}_2.\text{NO}_3$  über (Kane);  $\text{NH}_3$ -haltiges  $\text{NH}_4.\text{NO}_3$  löst es (Mitscherlich l. c.); verhält sich gegen  $\text{KOH}$  wie  $\text{NHg}_2.\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$  (?) (Kane).

Ein Gemenge dieses Salzes mit metallischem  $\text{Hg}$  ist der durch Fällung einer sehr verd., von überschüssiger  $\text{HNO}_3$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  möglichst freien Lsg. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit ungenügender Menge von sehr verd. wässrigem oder alkoholischem  $\text{NH}_3$  entstehende schwarze Niederschlag, der sogen. Mercurius solubilis Haemannii; Bildung erfolgt nach:  $6\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 12\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{NHg}_2.\text{NO}_3.\text{NH}_4.\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Hg} + 8\text{NH}_4.\text{NO}_3$  (Pesci, G. 21. II. 569); über Vorschriften zur Darstellung dieses obsoleten pharmazeutischen Präparates vergl. Gmelin (Hdb. 6. Aufl. 3. 844).

Die Verbindungen  $\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_3\text{O}_2).\text{NO}_3$  (Kane l. c.; Pagenstecher, Rep. 27. 1) und  $2\text{N}(\text{H}_2\text{Hg}_3\text{O}_2).\text{NO}_3.\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Hirzel l. c.) existiren nicht, sind höchstens Gemenge (Pesci, G. 20. 485).

## Quecksilber und Phosphor.

**Quecksilberphosphid** entsteht beim Erwärmen von feinvertheiltem  $\text{Hg}$ , sogen. Aethiops per se, mit 1,5 Thln.  $\text{P}$  (Pelletier); beim Erhitzen der beiden Elemente in geschlossenem Rohre unter Druck bildet sich kein Phosphid (Emmerling, B. 1879. 152). Entsteht ferner bei der Digestion von 2 Thln.  $\text{HgO}$  mit 1,5 Thln.  $\text{P}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (Pelletier), aus erh.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{P}$ -Dampf (Davy), beim Kochen von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{P}$  (Boullay, A. ch. 34. 345), aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. beim Einleiten von  $\text{PH}_3$  (Thomson), beim schwachen Erhitzen von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{PH}_3$  (Rose, P. A. 24. 335). Das Phosphid von Pelletier ist schwarz, mit dem Messer zu schneiden, entlässt beim Erhitzen zuerst  $\text{P}$ , dann  $\text{Hg}$ , verliert durch Oxydation an der Luft den  $\text{P}$ , das von Davy ist braun, schmilzt noch nicht beim Sied. des  $\text{Hg}$ , kann unverändert aufbewahrt werden. Dunkelbraune Flocken (Thomson), pomeranzengelbes Sublimat, das bei raschem Erhitzen in die Bestandtheile zerfällt (Rose l. c.). Formel nicht bekannt.

**$\text{Hg}_3\text{P}_2$ .** Nach Granger (C. r. 115. 229) bildet sich bei der Einwirkung von  $\text{PJ}_2$  auf  $\text{Hg}$  bei 275 bis 300° im geschlossenen Rohre  $\text{Hg}_3\text{P}_2$  neben  $\text{HgJ}_2$ , das durch  $\text{KJ}$ -Lsg. ausgezogen werden kann; beim Leiten von  $\text{PJ}_2$ -Dampf über auf 250° erh.  $\text{Hg}$  sublimiren  $\text{Hg}_3\text{P}_2$  und  $\text{PJ}_2$  zusammen, sind schwer von einander zu trennen.  $\text{Hg}_3\text{P}_2$  bildet schöne, metallglänzende, rhomboëdrische Kryst., ist in der Kälte unveränderlich, wird beim Erwärmen in die beiden Elemente zersetzt; entzündet sich beim Erwärmen an der Luft;  $\text{HCl}$ , ebenso  $\text{HNO}_3$  ohne Wirkung, Königswasser löst es leicht.

**Verbindungen des Quecksilberphosphids.**  $\text{Hg}_3\text{P}_2.3\text{HgCl}_2.3\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht als  $2(\text{PHg}_2\text{Cl.HgCl}_2).3\text{H}_2\text{O}$ , Dimercuriphosphoniumdoppelsalz, zu betrachten, wird erhalten beim Einleiten von  $\text{PH}_3$  in wässrige oder alkoholische Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  nach:  $3\text{HgCl}_2 + \text{PH}_3 = \text{PHg}_2\text{Cl.HgCl}_2 + 3\text{HCl}$ ; das Gas wird vollständig absorbirt. Bei Luftabschluss wird weder  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , noch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gebildet, die frei gewordene  $\text{HCl}$  löst den

Niederschlag nicht. Bei hinreichendem Einleiten wird das Hg vollständig gefällt; der Niederschlag ist mit kaltem  $H_2O$  zu waschen, zu pressen, und im Vakuum über  $H_2SO_4$  zu trocknen. Gelbes Pulver, das beim Erhitzen bei Luftabschluss in  $HCl$ ,  $Hg$  und zurückbleibende  $H_3PO_4$ , bei raschem Erhitzen auch unter Bildung von  $H$ ,  $PH_3$  und  $P$ -Dampf zersetzt wird;  $H_2O$  zersetzt beim Kochen in  $Hg$ ,  $HCl$  und  $H_3PO_3$ , kaltes  $H_2O$ , auch feuchte Luft, ebenso nur langsam;  $H_2S$  führt das in  $H_2O$  suspendirte Pulver in ein Gemenge von  $Hg$ ,  $HgS$  und Quecksilberphosphid über, in Lsg. bleiben  $HCl$  und  $H_3PO_3$ . Verd.  $HNO_3$  gibt beim Erwärmen unter Entwicklung von  $NO$   $H_3PO_4$  und  $Hg_2Cl_2$ ; konz.  $KOH$  gibt beim Kochen dieselben Produkte wie  $H_2O$  (Rose, P. A. 40. 75). Beim Einleiten von  $PH_3$  in wässrige  $HgBr_2$ -Lsg. entsteht ein braungelber, nicht näher untersuchter Niederschlag, der unter  $H_2O$  in Folge Abscheidung von  $Hg$  schwarz wird (Rose l. c.).

$Hg_3P_2 \cdot 6HgO \cdot 4SO_3 \cdot 4H_2O$  fällt beim Einleiten von  $PH_3$  in die  $H_2SO_4$ -Lsg. von  $HgSO_4$  als zuerst gelber, bald weiss werdender, schwerer Niederschlag, der mit kaltem  $H_2O$  zu waschen, zu pressen und im Vakuum über  $H_2SO_4$  zu trocknen ist. Nach dem Trocknen gelb, wird durch Anziehen von  $H_2O$  aus der Luft wieder weiss, beim Erhitzen unter Luftabschluss in  $Hg$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_3$  und geschmolzene  $HPO_3$  zersetzt, ganz lösl. in  $HCl + HNO_3$  (Rose l. c.).

$Hg_3P_2 \cdot 6HgO \cdot 3N_2O_5$  wird aus verd.  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. durch  $PH_3$  als anfangs gelber, bald weiss werdender Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen im Vakuum gelb, durch Anziehen von  $H_2O$  wieder weiss wird, bei gelindem Erhitzen heftig, durch Stoss schwächer verpufft, auch in trockenem  $Cl$  explodirt. In  $H_2O$  suspendirt, wird die Verbindung von eingeleitetem  $Cl$  ruhig gelöst (Rose l. c.).

**Mercuriphosphit.** Der durch Fällung von  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. mit  $H_3PO_3$  entstehende weisse Niederschlag verwandelt sich beim Erwärmen der Flüss. rasch in metallisches  $Hg$  (Rose, Hdb. der anal. Ch. 1867. 1, 331).

### Mercuriophosphate.

**Mercurioorthophosphat**  $(Hg_2)_3P_2O_8$ , auch  $Hg_3PO_4$ , entsteht durch Fällung von überschüssiger  $Na_2HPO_4$ -Lsg. mit  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. als weisser, amorpher Niederschlag (Gerhardt, Comptes chim. 1849. 225; Haack, Inaug.-Diss. Halle 1890); wird beim schwachen Glühen im Rohr in  $Hg$  und  $Hg_3P_2O_8$  zersetzt (Gerhardt).

$(Hg_2)_3P_2O_8 \cdot Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  wird auf Zusatz von  $Na_2HPO_4$ -Lsg. zu überschüssiger,  $HNO_3$  enthaltender Lsg. von  $Hg_2(NO_3)_2$  als anfangs sich lösender, dann bleibender Niederschlag erhalten. Weisses, auch schwach gelbliches, aus mikroskopischen, prismatischen Blättchen bestehendes Pulver. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung sublimirt  $HgO$  neben entweichendem  $NO_2$  (Gerhardt l. c.).

$5(Hg_2)_3P_2O_8 \cdot 2Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2HgO \cdot 2H_2O$ . Der nach der Vorschrift für das vorstehende Doppelsalz erhaltene Niederschlag, der nach der Fällung weiss, beim Auswaschen unter starker Schrumpfung schwach gelb gefärbt wird, hat nicht die von Gerhardt gegebene Formel,



sondern die hier aufgestellte; wahrscheinlich entsteht das basische  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  erst beim Auswaschen (Haack l. c.).

**Mercuriopyrophosphat**  $(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als weisses, schweres Krystallpulver, das beim Rothglühen in  $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$  übergeht.  $\text{HCl}$  zersetzt.  $\text{HNO}_3$  löst es (Schwarzenberg, A. 65. 133); in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. lösl. (Stromeyer; Schwarzenberg), beim Kochen der Lsg. tritt Schwärzung ein (Schwarzenberg); ist bei  $100^\circ$  getrocknet darin unlösl., schwärzt sich aber beim Kochen (Schwarzenberg), ist überhaupt darin unlösl., schwärzt sich auch beim Kochen damit nicht (Gmelin).

**Mercuriohexametaphosphat**  $(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_3)_6$  fällt aus dem Na-Salz durch  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  als reichlicher, weisser, im Ueberschuss des Na-Salzes lösl. Niederschlag, der beim Kochen harzig, dann schwerlösl. wird (Rose).

### Mercuriphosphate.

**Mercuriorthophosphat**  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  entsteht beim schwachen Glühen von  $(\text{Hg}_2)_3\text{P}_2\text{O}_8$ ; durch Fällung von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Gerhardt l. c.); aus stark saurer  $\text{Hg}$ -Lsg. fällt durch beliebige Mengen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  immer reines, weisses  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , aus möglichst neutraler Lsg. dagegen bei Ueberschuss des  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ein Gemenge von Phosphat und etwas  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , bei Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ein Gemenge von Phosphat und basischem Nitrat, das um so basischer ist, je grösser der Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht daraus ein Gemenge von  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und durch Essigsäure ausziehbarem  $\text{HgO}$ ; die gelblich oder gelb gefärbten Niederschläge, d. i. Gemenge von Phosphat und  $\text{HgO}$ , werden deshalb beim Kochen mit Essigsäure weiss (Haack l. c.). Durch Fällung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lsg. (Haack l. c.). Aus  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bildet sich basisches  $\text{HgCl}_2$ , aus  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ein Gemenge von  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und in Essigsäure lösl.  $\text{HgO}$  (Haack l. c.).

Weisser, aus saurer Lsg. krystallin. Niederschlag, der sich beim jedesmaligen Erhitzen gelb färbt (Trommsdorff, N. Tr. 17. 1, 263; Gerhardt l. c.); schweres, weisses, krystallin. Pulver, aus der Lsg. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, glänzenden Nadeln kryst. (Haack l. c.). Verliert lufttrocken bei  $100^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ , in höherer T. etwas mechanisch eingeschlossenes (Jörgensen); backt beim Erhitzen zusammen, schmilzt weiterhin zur dicken, dunkelgelben Flüss., die beim Erkalten undurchsichtig (Trommsdorff), krystallin. (Jörgensen) erstarrt, in höherer T. unter Entwicklung von  $\text{Hg}$ ,  $\text{O}$  und Bildung eines erst bei längerem Glühen ganz flüchtigen  $\text{HgO}$ -haltigen Rückstandes zersetzt wird (Trommsdorff). In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl., daraus beim Abkühlen kryst. (Haack);  $\text{HCl}$  verd. löst in der Kälte langsam, in der Wärme rasch; konz. auch in der Kälte unter Wärmeentwicklung rasch und reichlich; aus der zur Trockne gebrachten Lsg. zieht  $\text{Alk. HgCl}_2$  aus.  $\text{NaCl}$ -Lsg. löst frisch gefälltes, flockiges leicht; krystallin. dagegen nur schwer oder nicht (Liebig, A. 85. 307), das trockene  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  wird durch  $\text{NaCl}$  in Oxychlorid verwandelt, dasselbe

entsteht auch aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., wird aber durch die  $\text{HNO}_3$  in Lsg. gebracht, und nur in diesem Sinne ist  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  in  $\text{NaCl}$  lösl. (Haack).  $\text{SO}_2$  reduziert langsam und unvollständig zu  $\text{Hg}$ ;  $\text{NH}_3$  löst  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und etwas  $\text{HgO}$  (Wittstein, Rep. 57. 60);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  löst bei 6 Thln. auf 1 Thl. Salz (Trommsdorff), auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lösen vollständig (Wittstein);  $\text{HNO}_3$  löst schwieriger (Haack);  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wirkt wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  löst es (Gmelin), löst nicht (Haack);  $\text{KOH}$ -Lsg. entzieht alle  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nur einen Theil, daneben auch etwas  $\text{HgO}$  (Liebig l. c.); Alk. löst nicht.

**Mercuripyrophosphat**  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bildet sich durch Fällung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als weisser, später gelblichrother Niederschlag (Schwarzenberg l. c.); aus  $\text{HgCl}_2$  entsteht  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ , kein Phosphat (Reynoso, C. r. 34. 795). Lösl. in  $\text{NaCl}$ -Lsg., wie  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (Liebig), auch in Säuren (Schwarzenberg);  $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$  löst es nicht,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  geht beim Kochen in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über; wird durch  $\text{KOH}$  zersetzt (Schwarzenberg).

**Mercuritrimetaphosphat**  $\text{Hg}_3(\text{PO}_3)_6$  fällt mit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  erst allmählich (Fleitmann und Henneberg).

**Mercurihexametaphosphat** fällt sofort als weisser Niederschlag, der sich bei gewöhnlicher T. schon in ein dickes Oel verwandelt (Rose).

**Mercuromercuriorthophosphat**  $7\text{Hg}_2\text{O} \cdot 14\text{HgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von konz.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. auf festes  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  beim mässigen Erwärmen unter dunkler Gelbfärbung, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  nicht bei  $100^\circ$ , sondern erst bei der Zersetzung-T., wird im feuchten Zustande an der Luft oberflächlich schwarz (Brooks, P. A. 66. 63).

**Mercuritriamidopyrophosphat**  $\text{Hg}_2[\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH})_3\text{O}]$  bildet sich beim Kochen von  $\text{HgO}$  mit der freien Säure, auch aus wässerigen Lsgn. von  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  und der Säure. Schweres, weisses, körniges Pulver, das am Lichte gelblich, weiterhin dunkel wird; KJ färbt es scharlachroth, zieht das  $\text{Hg}$  aus (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 4. 1).

**Dimercuriammoniumphosphat**  $\text{Hg}(\text{NHg}_2) \cdot \text{PO}_4$  (?) entsteht bei der Digestion von frisch gefälltem  $\text{HgO}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lsg. bei gewöhnlicher T. in einigen Tagen, beim Kochen viel rascher unter Freiwerden von  $\text{NH}_3$ . Gelbliches, fast weisses, lichtbeständiges Pulver, das beim Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder weiss wird, in höherer T. unter schwachem Zischen und Entwicklung von viel  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{Hg}$ -Dampf schmilzt, zur farblosen, spröden, rissigen, gummiartigen Masse erstarrt. In  $\text{HCl}$  lösl., wird durch  $\text{HNO}_3$  zersetzt, aber nicht vollständig gelöst.  $\text{KOH}$  entwickelt selbst beim Kochen kein  $\text{NH}_3$ , KJ und  $\text{K}_2\text{S}$  entbinden den ganzen N als  $\text{NH}_3$  (Hirzel l. c.). Nach Rammelsberg (A. B. 1888. 173) soll die Verbindung  $(\text{NHg}_2)_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{NHg}_2 \cdot \text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sein.

**Quecksilberphosphorjodid**  $\text{Hg}_2\text{PJ}_3$ , als  $\text{JP} < \begin{smallmatrix} \text{HgJ} \\ \text{HgJ} \end{smallmatrix}$  zu betrachten, bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischer P-Lsg. auf alkoholische  $\text{HgJ}_2$ -Lsg. nach:  $8\text{HgJ}_2 + 6\text{P} = 4\text{Hg}_2\text{PJ}_3 + 2\text{PJ}_2$ ; mit dem im



Alk. enthaltenen  $H_2O$  gibt  $PJ_3$  weiterhin  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$  und  $HJ$  resp.  $C_2H_5J$ . Gelblicher, durch überschüssiges  $HgJ_2$  rothgelb gefärbter Niederschlag, beim Erhitzen nach:  $4Hg_2PJ_3 = 4HgJ_2 + 2Hg_2J_2 + P_4$  zersetzlich (Venturoli; L'Orosi 13. 295).

## Quecksilber und Arsen.

Geschichtliches über Amalgame im Allgemeinen siehe unten bei Verbindungen mit den anderen Metallen.

**Quecksilberarsenid.** Beim Erhitzen von gepulvertem As mit Hg unter Umrühren entsteht eine graue Verbindung von 5 Thln. Hg und 1 Thl. As (Bergmann), durch Sublimiren von  $HgO$ ,  $As_4O_6$  und Kohle (Dranty, J. Ch. méd. 12. 650) nur ein Gemenge von Hg, As und  $As_4O_6$ , keine Verbindung (Lassaigue l. c.); befeuchtete  $As_4O_6$  wird durch Natriumamalgam unter Wärmeentwicklung zu As reduziert, eine Verbindung entsteht auch hierbei nicht (Böttger).

**Mercurioarsenit.** Die Lsg. von  $Hg_2(NO_3)_2$  gibt mit wässriger Lsg. von  $As_4O_6$  oder  $K_4As_2O_5$  einen weissen, in  $HNO_3$  lösl. Niederschlag (Simon, P. A. 40. 442); entsteht auch durch Digestion von Hg mit wässriger Lsg. von  $H_3AsO_4$  (Berzelius).

**Mercuriarsenit.** Die Lsg. von  $Hg(NO_3)_2$  wird durch Lsg. von  $As_4O_6$  weiss gefällt; der Niederschlag ist in  $K_4As_2O_5$ , auch  $HNO_3$  lösl.

**Mercurioarseniate. Mercurioorthoarseniat** ( $Hg_2$ ) $As_2O_8$  oder  $Hg_4AsO_8$ . Auf Zusatz der Lsgn. von  $H_3AsO_4$  oder  $Na_2HASO_4$  zu  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. entsteht anfangs eine weisse, aus  $(Hg_2)_3As_2O_8$  und  $Hg_2(NO_3)_2$  bestehende Fällung; der Niederschlag geht unter Aenderung seiner Farbe von Weiss in Gelb, Orange, Roth und Purpurroth in reines  $(Hg_2)_3As_2O_8$  über (Simon, P. A. 41. 424); die Zusammensetzung wurde irrthümlich zu  $(Hg_2)_2As_2O_7$ , auch  $(Hg_2)_3H_2As_2O_8 \cdot H_2O$  angegeben. Entsteht beim Erhitzen von Hg mit  $H_3AsO_4$ -Lsg. auf  $230^\circ$  als rhombische Prismen mit bemerkenswerthem Dichroismus (Coloriano, Bl. [2] 45. 709); beim Füllen von  $Na_2HASO_4$  mit äquivalenten Mengen von kalter  $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. als gelblicher, bald orangeroth werdender Niederschlag (Haack, Inaug.-Diss. Halle 1890); der bei Ueberschuss von  $Hg_2(NO_3)_2$  entstehende mattgelbe, fast weisse Niederschlag ist ein Doppelsalz mit dem Nitrat (Simon), mit basischem Nitrat (Haack), geht aber bei Digestion mit  $Na_2HASO_4$ -Lsg. schnell in reines  $(Hg_2)_3As_2O_8$  über (Haack).

Braunroth, auch purpurroth, aus feinen Nadeln bestehend (Simon), orangeroth, amorph (Haack); gibt nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  erst bei stärkerem Erhitzen etwas Krystallwasser (Simon). Gibt bei  $120^\circ$  nur eine sehr geringe Menge  $H_2O$  (Haack), zerfällt in höherer T. in Hg,  $As_4O_6$  und O.  $HCl$  zersetzt in der Kälte in  $Hg_2Cl_2$  und  $H_3AsO_4$ , beim Kochen bilden sich Hg und  $HgCl_2$ ;  $HNO_3$  oxydirt beim Kochen zu  $Hg_3As_2O_8$ , kalte  $HNO_3$  löst unverändert,  $NH_3$  fällt aus der Lsg. die ursprüngliche Verbindung; sehr wlösl. in  $NH_4NO_3$ -Lsg., scheidet sich daraus schön roth, krystallin. ab, ist unlösl. in  $H_2O$ , Alk., Essigsäure (Simon l. c.).

**Mercuriometarseniat**  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Hg}_2(\text{AsO}_3)_2$  wird beim Eindampfen des vorigen, auch von  $\text{Hg}_2\text{O}$  mit wässriger  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Lsg. zur Trockne und Ausziehen der Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade weisses, nicht krystallin., wasserfreies Pulver, wird beim Glühen unter Entwicklung von  $\text{Hg}$  in  $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{O}_8$ , weiterhin wie dieses zersetzt.  $\text{HCl}$ , auch  $\text{HNO}_3$  verhalten sich in der Wärme wie gegen das vorige, kalte  $\text{HNO}_3$  löst schwieriger,  $\text{NH}_3$  fällt aus der Lsg.  $(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KOH}$  führt in dasselbe Salz über,  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Essigsäure lösen es nicht.

$(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Diffusion von wässrigem  $\text{NH}_3$  in die Lsg. von  $(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8$  in  $\text{HNO}_3$  als gelblichweisse Warzen und Nadeln; beim Neutralisiren derselben Lsg. mit  $\text{NH}_3$  bis zur eben beginnenden Fällung in der Wärme und Abkühlen als Warzen; durch Fällung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit sehr wenig  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  als weisses Pulver. Entwickelt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ebenso beim Erhitzen  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; aus der Lsg. in  $\text{HNO}_3$  fällt  $\text{NH}_3$   $(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8$  (Simon l. c.).

$3(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$  wird durch Fällung eines grossen Ueberschusses von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  in der Kälte als mattgelber, fast weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, der mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen stark zusammenschrumpft, einen schmutziggelben Farbenton annimmt. Bei Anwendung von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  entsteht anfangs dieselbe weisse Fällung, von einem gewissen Punkte an tritt Orangefärbung ein, dabei geht das Doppelsalz in  $(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2\text{O}_8$  über (Haack l. c.).

**Mercuriarseniate. Mercuriorthoarseniat**  $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{O}_8$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{Hg}$  mit fester  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  neben  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; durch Fällung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  oder von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Bergmann, 1779). Aus möglichst neutraler  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  bereitet, enthält es stets etwas  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaNO}_3$ , aus stark saurer Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  dargestellt ist es rein; aus  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. entstehen Doppelsalze mit  $\text{HgCl}_2$ , aus  $\text{HgSO}_4$  beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ -Lsg. ein Gemenge von  $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{O}_8$  und  $\text{HgO}$ , durch Kochen mit  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  geht es in  $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{O}_8$  über (Haack l. c.).

Gelber Niederschlag (Bergmann), schweres, citronengelbes Pulver (Haack); in  $\text{H}_2\text{O}$  spurenweise lösl., scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lsg. als glänzende Flitter ab; llösl. in  $\text{HCl}$ , wlösl. in  $\text{HNO}_3$ , unlösl. in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (Haack), nach Bergmann darin lösl.; wird von  $\text{H}_2\text{O}$  auch beim Kochen nicht verändert.  $\text{NaCl}$  führt in rothbraunes Oxychlorid über,  $\text{KBr}$  färbt zuerst braun, löst sodann mit Ausnahme eines geringen gelben Rückstandes,  $\text{KJ}$  bildet  $\text{HgJ}_2$  und löst dann vollständig, mit  $\text{AgNO}_3$  setzt es sich unter Austausch von Säure und Metall, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme um (Haack).

$3\text{Hg}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{HgCl}_2 \cdot 8\text{HgO} \cdot 62\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung einer kalten Lsg. von 3 Mol.  $\text{HgCl}_2$  mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  als citronengelber Niederschlag, dabei wird jedoch nur ein kleiner Theil des  $\text{HgCl}_2$  gefällt; bei Anwendung von 3  $\text{HgCl}_2$  und 4  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  entsteht neben der gelben auch eine braune Fällung, wahrscheinlich eines Oxychlorides; der gelbe Niederschlag gab nach thunlichster Trennung von dem braunen Körper die Formel  $3\text{Hg}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{HgCl}_2 \cdot 9\text{HgO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ist sonach mit Ausnahme des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes wohl identisch mit dem anderen (Haack).



**Quecksilberarsenchlorid**  $\text{AsHg}_3\text{Cl}_3$  fällt beim Einleiten von  $\text{AsH}_3$  in  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. als braungelber Niederschlag, der mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen, im Vakuum zu trocknen ist (Rose, P. A. 51. 423); der beim Einleiten von  $\text{AsH}_3$  in alkoholische oder ätherische Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  entstehende dunkle, veränderliche Niederschlag enthält zufolge seiner Bildung nach:  $2\text{HgCl}_2 + \text{AsH}_3 = \text{HAS}(\text{HgCl})_2 + 2\text{HCl}$  wahrscheinlich  $\text{H}$ , wäre somit als ein  $\text{AsH}_3$ -Derivat anzusehen (Franceschi; L'Orosi, 13. 289); vergl. das folgende. Wird beim Erhitzen im Rohre ohne Gasentwicklung in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , As und ein gelbweisses Sublimat zersetzt, unter  $\text{H}_2\text{O}$  schwarz durch Bildung von  $\text{Hg}$  nach:  $2\text{AsHg}_3\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Hg} + \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (Rose l. c.), beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt nach:  $3\text{HAS}(\text{HgCl})_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Hg}_2\text{O} + \text{AsCl}_3 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{HCl}$  (Franceschi l. c.); scheidet mit mässig erw.  $\text{HNO}_3$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ab (Rose).

$\text{AsHg}_2\text{Cl}_2$  (?), vielleicht  $\text{HAS}(\text{HgCl})_2$ , entsteht beim Erhitzen von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und As neben etwas  $\text{AsCl}_3$  (Berzelius, Schw. 21. 339); beim Sublimiren von 1 Thl. As und 3 Thln.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  bilden sich eine harte rothgelbe Masse und  $\text{Hg}$  als Rückstand, eine gelbe bis rothgelbe, dichte Masse von wechselnder Zusammensetzung, hyazinthrothe Kryst. von  $\text{As}(\text{HgCl})_2$  und braune, dendritische Kryst. von  $\text{AsHgCl}$  als Sublimat (Capitaine, J. Ph. 25. 559), die mechanisch von einander zu trennen sind. Schwärzt sich sehr langsam im Sonnenlichte, ist beim Erhitzen zum Theil unzersetzt flüchtig, zum Theil zerfällt es nach:  $3\text{AsHg}_2\text{Cl}_2 = 6\text{Hg} + \text{As} + 2\text{AsCl}_3$ , wird unter  $\text{H}_2\text{O}$ , besonders beim Kochen, zersetzt nach:  $3\text{AsHg}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Hg} + \text{As} + \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (Capitaine l. c.).

$\text{AsHgCl}$ , entstanden wie voriges, ist als Pulver gelb; färbt sich am Sonnenlichte, auch im Vakuum, in einigen Augenblicken grünlich, zuletzt schwarz, wird beim Erhitzen nach:  $3\text{AsHgCl} = 3\text{Hg} + 2\text{As} + \text{AsCl}_3$  zersetzt, analog auch unter  $\text{H}_2\text{O}$  (Capitaine l. c.).

## Quecksilber und Antimon.

**Quecksilberantimonid.** Die beiden Elemente wirken in der Kälte nicht auf einander; beim Mischen von 3 Thln. erh.  $\text{Hg}$  und 1 Thl. geschmolzenem Sb und Durchrühren erfolgt Bildung eines weichen Amalgams, das beim Reiben an der Luft, auch beim Schütteln mit  $\text{H}_2\text{O}$  das Sb als schwarzes Pulver abgibt (Wallerius, Phys. Ch. 2. 1, 84); beim Zusammenreiben von 2 Thln. Sb und 1 Thl.  $\text{Hg}$  mit wenig  $\text{HCl}$  tritt gleichfalls Vereinigung ein (Rudolfi l. c. 85). Natriumamalgam scheidet aus ges.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6$ -Lsg. Sb in schwarzgrauen, metallglänzenden Schuppen ab ohne Bildung eines Amalgams (Böttger). Nach Schumann (Inaug.-Diss. Leipzig 1891) verbinden sich nach dem Verfahren von Rudolfi beliebige Mengen der Elemente, wenn die Reibschale durch Einstellen in siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  erw. wird; durch Zusammenreiben von angefeuchtetem Sb-Pulver und weichem Natriumamalgam, sodann Auspressen wird eine weiche, wenig kohärente, metallglänzende, an der Luft unveränderliche Masse erhalten, die durch langes Reiben an der Luft oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  zum feinen Pulver neben  $\text{Hg}$  zerfällt; bei 56,6% Sb ist SG. 7,17, der Rechnung nach 8,9; durch

Elektrolyse einer  $\text{SbCl}_3$ -Lsg. entsteht kein einheitlicher Körper, ebenso wenig aus  $\text{SbCl}_3$  und Zinkamalgame.

**Mercuroantimoniat.**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. wird durch  $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$  pomeranzengelb gefällt, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Berzelius).

**Mercuriantimoniat.** Beim Erhitzen von 1 Thl. Sb mit 8 Thln.  $\text{HgO}$  bildet sich unter Erglühen und Verflüchtigung von Hg ein dunkelolivengrünes Pulver, das sich in höherer T. in Hg,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , weiterhin  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (?) und O zersetzt. Alkalien und Säuren lösen fast nicht, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur schwierig, die Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  grün gefällt; aus  $\text{HgO}$ -Salzlsgn. fällt  $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$  einen pomeranzengelben Niederschlag (Berzelius).

### Quecksilber und Wismuth.

Die beiden Elemente vereinigen sich schon bei gewöhnlicher T., leichter noch beim Eingiessen von 2 Thln. heissem Hg in 1 Thl. geschmolzenes Bi als anfänglich weiches, allmählich krystallin. werdendes Amalgam (vergl. auch Schumann l. c.). Beim Eingiessen von geschmolzenem Bi in erw. Hg und Auspressen des überschüssigen Hg durch Leder entsteht  $\text{HgBi}_2$  (Crookewitt, J. 1847/48. 393). Bei der Einwirkung von Natriumamalgame auf befeuchtetes  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  oder eine Lsg. desselben scheidet sich unter Entwicklung von H<sub>2</sub> schwarzes, pulveriges Bi neben einem dicken Wismuthamalgame ab (Böttger; Schumann l. c.). Bei geringem Gehalte an Bi bleibt Hg fast unverändert flüss.; schon bei einem Gehalte von 1:8000 bildet sich beim Schütteln mit Luft ein schwarzes Pulver (Lucas, N. Tr. 10. 1, 195); nach Serullas (A. ch. 34. 192) lässt sich durch Schütteln mit Kaliumamalgame und  $\text{H}_2\text{O}$  noch 1 Thl. Bi in 1200000 Thln. Hg durch Bildung eines schwarzen, den Gefässwandungen sich anhängenden Pulvers erkennen. Aus Wismuthamalgame bildet sich beim Schütteln mit  $\text{H}_2\text{O}$ , besonders  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem, rasch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Schönbein, P. A. 112. 445).

SG. der Hg-Bi-Verbindungen ist nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] 18. 354) für  $\text{HgBi}$  11,208;  $\text{HgBi}_2$  10,693, nach Crookewitt (l. c.) nur 10,45;  $\text{HgBi}_3$  10,474,  $\text{HgBi}_4$  10,350,  $\text{HgBi}_5$  10,240. Die Leitungsfähigkeit von Wismuthamalgame für den Strom ist selbst bei einem Gehalte von über 2% Bi grösser als die des Hg, das selbst besser leitet als Bi für sich (Michaelis, P. A. [2] Beibl. 9. 267), bei 1 bis 2% Bi soll die Leitungsfähigkeit geringer als die des Hg sein (Matthiessen, J. 1860. 114).

### Quecksilber und Kohlenstoff.

**Mercurokarbonat**  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  entsteht bei der Fällung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit Alkalikarbonat oder Hydrokarbonat; mit letzterem ist zur vollständigen Zersetzung von mitgefälltem basischem Nitrat längere Zeit zu digeriren, dann rasch abzuwaschen und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu trocknen (Setterberg, P. A. 19. 59); auch durch Zusammenreiben



von kryst.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{NaHCO}_3$  und etwas  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose, P. A. 53. 117); durch Fällen einer kalt ges. Lsg. von  $\text{KHCO}_3$  mit sehr verd.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., Waschen des Niederschlages mit  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Luftabschluss bereitet ist es frei von metallischem Hg (Lefort, J. Ph. Juillet 1845. 5).

Gelbes (Setterberg, Rose), hellgelbes (Lefort) Pulver, wird am Lichte unter Bildung von metallischem Hg schwarz (Lefort), geht an der Luft in Hg über (Proust), wird bei  $130^\circ$  unter Verlust von  $\text{CO}_2$  in HgO und Hg zersetzt (Lefort).  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt ebenso in mässiger Wärme allmählich (Wittstein, Rep. 57. 42), beim Kochen sofort (Rose);  $\text{NH}_3$  schwärzt es, löst sodann unter Abscheidung von metallischem Hg; aus der Lsg. scheidet sich beim Verdunsten  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ab (Wittstein);  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entziehen  $\text{CO}_2$  unter Schwärzung, bei der Darstellung mit diesen Karbonaten ist deshalb ein Ueberschuss zu vermeiden (Pfaff).

**Mercurikarbonat**  $4\text{HgO} \cdot \text{CO}_2$  entsteht auf Zusatz einer  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zu einem grossen Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (Millon, A. ch. [3] 19. 368); bei der umgekehrten Fällung (Phillips, A. Phil. 26. 109) ist es oft  $\text{HNO}_3$ -haltig (Millon). Ockerbraunes, amorphes Pulver; wird durch Trocknen bei  $130^\circ$  nicht zersetzt, auch nicht durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ ; KOH führt in gelbes HgO über (Millon).

**$3\text{HgO} \cdot \text{CO}_2$**  entsteht wie voriges, jedoch mit  $\text{KHCO}_3$  (Setterberg l. c.); aus  $\text{HgCl}_2$  werden Oxychloride gefällt. Dunkelbraunes Pulver, nach Phillips mit dem vorigen identisch, etwas lösl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (Wittstein, Brett);  $\text{CO}_2$ -haltiges  $\text{H}_2\text{O}$ , auch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. lösen gleichfalls etwas (Berzelius); beim Kochen mit  $\text{KHCO}_3$ -Lsg. wird fast alle  $\text{CO}_2$  entzogen (Setterberg).

**Dimercuriammoniumkarbonat**  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht  $1,5\text{H}_2\text{O}$ , bisher als Oxydimercuriammoniumkarbonat bezeichnet, die richtige Formulirung von Rammelsberg (A. B. 1888. 173), entsteht beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension von  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Millon, A. ch. [3] 18. 397), auch aus  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{KHCO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Millon); auf Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. zu mit  $\text{H}_2\text{O}$  zum dünnen Brei verriebenen, gelben HgO und kurzes Aufkochen, sobald das HgO anfängt, weiss zu werden (Hirzel, Einwirkung des HgO auf  $\text{NH}_3$ , Leipzig 1852).

Schneeweisses, schweres Pulver, durch Kochen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  dargestellt schwach gelblich (Hirzel), wird am Lichte sehr schnell grau, das mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bereitete nur allmählich (Hirzel). Gut getrocknet verliert es beim Erhitzen auf  $130^\circ$  nichts, auf  $145^\circ$  etwas  $\text{H}_2\text{O}$  und wird dunkler; bei  $180$  bis  $200^\circ$  entweicht wieder  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  unter Zurücklassung eines gelben, noch alle  $\text{CO}_2$  enthaltenden Rückstandes, aus dem nur konz. HCl, andere Säuren nicht,  $\text{CO}_2$  entwickelt (Millon); wird beim Erhitzen im Röhrchen unter Braunfärbung, Entwicklung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und Hg zersetzt (Hirzel); HCl führt in  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  über, löst es beim Erwärmen,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist in der Kälte fast ohne Wirkung, bildet beim Kochen das entsprechende Sulfat,  $\text{HNO}_3$  führt unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  in das entsprechende Nitrat über, KOH entwickelt auch beim Kochen kein  $\text{NH}_3$ , KJ oder  $\text{K}_2\text{S}$  entwickeln allen N als  $\text{NH}_3$  (Hirzel).

## Quecksilbercyanid.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ ; MG. 251,76; 100 Thle. enthalten 79,36 Hg, 20,64 CN.

Die dem  $\text{Hg}_2\text{O}$  entsprechende CN-Verbindung existiert nicht; mit  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  bildet HCN  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Hg und  $\text{H}_2\text{O}$ , resp. HCl oder  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und KCN geben  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Hg und  $\text{KNO}_3$  (Scheele, Opusc. 2. 159).

Von Scheele (l. c.) entdeckt.

Bildung.  $\text{HgO}$  absorbiert gasförmige HCN in der Kälte, wie in der Wärme sehr rasch (Gay-Lussac, Schw. 16. 31). Wässrige HCN löst  $\text{HgO}$  unter bedeutender Wärmeentwicklung, konz. sogar unter Explosion (Gay-Lussac).  $\text{HgO}$ -Salze setzen sich unter Freiwerden der betreffenden Säure mit HCN in  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  um (Scheele). Entsteht aus  $\text{HgO}$  und Metalleyaniden mit Ausnahme von  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  nach:  $\text{HgO} + 2\text{RCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{R}_2\text{O}$  (Proust, N. Gehl. 3. 582); auch aus  $\text{HgO}$  und Ferrocyanmetallen, besonders Berlinerblau, beim Kochen (Scheele).

Zur Darstellung wird am besten wässrige HCN mit  $\text{HgO}$  bis zum Verschwinden des Geruches der HCN geschüttelt; beim Erwärmen wird leicht mehr  $\text{HgO}$  gelöst und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgO}$  gebildet (Proust l. c.); nach dieser Methode wird es am reinsten erhalten (Schrader, Rep. 12. 122; Winckler l. c. 31. 471; Chevallier und Deleschamps, J. Ch. méd. 6. 35; Martius, Rep. 41. 209); zur Darstellung aus Berlinerblau wird dieses mit der gleichen Menge von  $\text{HgO}$  und viel  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht (Scheele), aus dem Filtr. in Lsg. gegangenes Fe durch Kochen mit  $\text{HgO}$  gefällt (Proust) und der Ueberschuss des gelösten  $\text{HgO}$  durch HCN neutralisirt (Gay-Lussac); auch durch Kochen von Berlinerblau mit  $\text{HgSO}_4$  (Desfosses, J. Ch. méd. 6. 261; Geiger, Mag. Pharm. 34. 133; Liebig, P. A. 24. 365); statt Berlinerblau können auch  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  benutzt werden (Duflos, Schw. 65. 112, 235).

Eigenschaften. Farblose, quadratische Säulen (Brooke, A. Phil. 22. 43). SG. 3,77 (Boedecker, J. 1860. 17), 4,0262 bei  $12^\circ$ , 4,0036 bei  $14,2^\circ$ , 4,0026 bei  $22^\circ$  (Clarke, Sill. [3] 16. 401), 3,990 bis 4,011 (Schröder, B. 13. 1073). Die Bildungswärme für  $[\text{Hg}, (\text{CN})^2] = 18950$  cal., für  $[\text{Hg}, (\text{CN})^2, \text{Aq}] = 15980$  cal., für  $[\text{HgO}, \text{H}^2(\text{CN})^2 \text{ Gas}] = 45910$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), für  $\text{HgO} + 2\text{HCN}$  gelöst  $= \text{Hg}(\text{CN})_2$  fest  $= 34000$  cal., für  $\text{HgO} + 2\text{HCN}$  flüss.  $= 34800$  cal., für  $\text{HgO} + 2\text{HCN}$  Gas  $= 36600$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 388), nach späteren Bestimmungen für  $\text{HgO} + 2\text{HCN}$  (1 Aeq. in 4 l)  $= \text{Hg}(\text{CN})_2$  gelöst bei  $15^\circ$  31000 cal.,  $= \text{Hg}(\text{CN})_2$  fest 33600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 249). Schmeckt bitter, metallisch, wirkt giftig wie  $\text{HgCl}_2$  und HCN zusammen; über toxikologisches Verhalten vergl. Marengo (Ann. chim. farm. [4] 6. 172). Ziemlich lösll. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Gefrierpunktserniedrigung der 1%igen Lsg. ist  $0,059^\circ$ , Dampfspannungsverminderung derselben  $0,087$  mm 7,6



(Raoult, C. r. 87. 167), Lösungswärme =  $-2970$  cal. (Thomsen l. c.), für 1 Aeq. =  $-1500$  cal. (Berthelot, C. r. 77. 24). Weniger lösl. in wässrigem Alk., fast unlösl. in absolutem Alk.

Zersetzt sich beim Erhitzen in Hg, CN und Paracyan neben etwas unverändert sublimiertem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ; feuchtes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gibt beim Erhitzen Hg, HCN,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (Gay-Lussac); Cl zersetzt im Dunkeln nicht, im Sonnenlicht oder bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch im Dunkeln in  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{CNCl}$  (Serullas, A. ch. 35. 293); HCl-Gas in der Kälte, konz. Lsg. beim Erwärmen zersetzen in  $\text{HgCl}_2$  und HCN; eine verd., wässrige  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. wird von HCN völlig in  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  übergeführt (Berthelot, J. 1873. 403); Br (Serullas l. c.), J (Davy, Porret) wirken wie Cl, BrH und KJ wie HCl; HJ wirkt bei Dunkelrothglut nach:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 16\text{HJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_4\text{J} + 12\text{J}$  (Berthelot, J. 1867. 348); S zersetzt in hoher T. unter Bildung von  $\text{CS}_2$ ,  $(\text{CN})_2$ , N und einer schwarzen, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Hg-haltigen Masse, die in höherer T. sich weiter zersetzt (Berzelius, Schw. 31. 58);  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt HCl,  $\text{K}_2\text{S}_3$  wirkt nach:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{K}_2\text{S}_3 = \text{HgS} + 2\text{KSCN}$  (Duflos, Schw. 65. 238);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. bildet eine kleisterartige, schwach nach HCN riechende Masse (Berzelius), beim Erwärmen entweicht  $\text{SO}_2$  (Proust, Ittner), es bildet sich  $\text{HgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{CO}_2$  (Berzelius); verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet beim Kochen unter Gasentwicklung  $\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$  ab (Mohr, A. 31. 187); es wird keine HCN gebildet (Proust, N. Gehl. 3. 582);  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bildet  $(\text{CN})_2\text{S}$  (Lassaigne, A. ch. [2] 39. 117; Linnemann, A. 120. 45);  $\text{HNO}_3$  zersetzt auch in der Wärme nicht (Proust); HCN scheint damit Verbindungen zu bilden, bei Einwirkung von  $2\text{HCN}$  auf  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. werden 12400 cal. entwickelt (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231);  $\text{SnCl}_2$  zersetzt nach:  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg} + 4\text{HCN} + \text{SnCl}_4 + \text{SnO}_2$  (Vogel, Kastn. 23. 81; Poggiale, C. r. 23. 762); Alkalien in wässriger Lsg. wirken selbst beim Kochen nicht ein (Scheele);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibt beim Erhitzen  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)\text{CN}$  (Duflos), nur  $\text{HgCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)\text{CN}$  (Bineau, A. ch. 67. 231); Fe und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken nach:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Hg} + 2\text{HCN} + \text{FeSO}_4$  (Scheele).

### Verbindungen des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit HgO und Salzen.

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$  entsteht durch Kochen einer konz.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. mit HgO (Proust, A. ch. 60. 228; Gay-Lussac); durch Sättigen einer 10 bis 20% HCN enthaltenden Lsg. mit HgO (Johnston, Phil. Trans. 1839. 113). Weisse, büschelförmig vereinigte, vierseitige Nadeln; SG. 4,437 bei  $19,2^\circ$ , 4,419 und 4,428 bei  $33,2^\circ$  (Clarke, Sill. [3] 16. 401); sehr wlösl. in kaltem, ziemlich llösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Schlieper, A. 59. 10), die Lsg. reagirt alkalisch (Proust, Gay-Lussac, Johnston), etwas lösl. in wässrigem Alk. (Kühn). Ueber Unreinheit mancher Handelspräparate mit nur 49,36% Hg-Gehalt vergl. Buchner (Ch. Z. 17. 1361). Färbt sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  grau durch Bildung eines  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Salzes (Schlieper), in höherer T. schwarz unter Bildung von Hg,  $(\text{CN})_2$ ,  $\text{CO}_2$  und N (Gay-Lussac, P. A. 53. 141),

verpufft beim Erhitzen heftig, durch Schlag jedoch nicht (Johnston, Schlieper); feuchtes wird beim Erhitzen unter Bildung von Hg, CO, CO<sub>2</sub>, HCN, NH<sub>3</sub> und etwas Paracyan zersetzt (Proust), von H<sub>2</sub>O beim Kochen zum Theil zersetzt (Johnston). HCl löst zu HgCl<sub>2</sub> (Johnston); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst, H<sub>2</sub>O fällt daraus 3HgO, SO<sub>4</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub> bleibt gelöst (Schlieper); NH<sub>3</sub> fällt die kalte Lsg. weiss, die heisse gelb als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O.5H<sub>2</sub>O, Hg(CN)<sub>2</sub> bleibt gelöst (Johnston); HNO<sub>3</sub> verd. führt in ein Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Doppelsalz über (Johnston); KCl und NaCl bilden Hg(CN)<sub>2</sub>.2KCl und Hg(CN)<sub>2</sub>.2NaCl neben den Hydroxyden (Johnston); NH<sub>4</sub>Cl fällt NH<sub>4</sub>Cl.NH<sub>4</sub>Cl, KJ und KCN verhalten sich wie die Chloride, AgNO<sub>3</sub> bildet Hg(CN)<sub>2</sub>.AgNO<sub>3</sub> (Wöhler, P. A. 1. 231).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.3HgO**, in H<sub>2</sub>O unlösl. Niederschlag (Schrader, B. J. 1821. 91; Kühn, Berz. J. 12. 156); Bildungswärme = 9400 cal. (Joannis, A. ch. [5] 26. 482).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.KCl.0,5H<sub>2</sub>O**. Dieses Salz wird, wie alle folgenden, durch Krystallisation der gemischten Lsgn. erhalten. Weisse Blättchen, lösl. in 6,75 Thln. H<sub>2</sub>O von 18° (Brett, Phil. Mag. 11. 342), auch in Alk. (Desfosses, J. Ch. méd. 6. 261), enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O (Dexter, Sill. [2] 33. 121). Wärmetönung bei Vereinigung mit verschiedenen Mengen KCl vergl. bei Berthelot (A. ch. [5] 29. 201).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.NaCl**, seidenglänzende, platte, vierseitige Säulen, lösl. in H<sub>2</sub>O und verd. Alk. (Brett, Phil. Mag. 12. 235); durchsichtige, in H<sub>2</sub>O lösl. Nadeln (Poggiale, C. r. 23. 762).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.NH<sub>4</sub>Cl**, vierseitige, seidenglänzende Nadeln (Brett), lange Nadeln (Poggiale), lösl. in H<sub>2</sub>O, auch Alk. (Brett).

**2Hg(CN)<sub>2</sub>.CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O**, silberglänzende, lange, platte, vierseitige Nadeln; nicht zerfliesslich, lösl. in H<sub>2</sub>O und Alk. (Brett), verwittert, sehr llösl. (Poggiale).

**2Hg(CN)<sub>2</sub>.SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O** kryst. wie voriges; llösl. in H<sub>2</sub>O und verd. Alk. (Brett), sehr llösl. in H<sub>2</sub>O (Poggiale).

**2Hg(CN)<sub>2</sub>.BaCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O**, schiefe, vierseitige Säulen, verwittert (Poggiale), llösl. in H<sub>2</sub>O und verd. Alk. (Brett), enthält 6 Mol. H<sub>2</sub>O (Dexter).

**2Hg(CN)<sub>2</sub>.MgCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O**, platte, vierseitige, nicht zerfliessliche Säulen, llösl. in H<sub>2</sub>O und verd. Alk. (Brett), an feuchter Luft zerfliesslich (Poggiale).

**2Hg(CN)<sub>2</sub>.ZnCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O**, gerade, vierseitige, verwitternde Säulen, in H<sub>2</sub>O lösl. (Poggiale).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O**, kleine, in H<sub>2</sub>O, auch NH<sub>3</sub> lösl. Kryst. (Varet, C. r. 111. 679).

**2Hg(CN)<sub>2</sub>.CuCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O**, blaue Nadeln (Varet, C. r. 107. 1000).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.CuCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O**, blaue Nadeln, weniger lösl. in H<sub>2</sub>O als das vorige, lösl. auch in NH<sub>3</sub> (Varet l. c.).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.HgCl<sub>2</sub>**, weisse Krystallmasse, llösl. in H<sub>2</sub>O (Liebig, Schw. 49. 253); durchscheinende, luftbeständige, vierseitige Pyramiden (Poggiale); SG. 4,351 bei 21,7° (Clarke, Sill. [3] 16. 401).

**Hg(CN)<sub>2</sub>.KBr.H<sub>2</sub>O**, weisse, perlmutterglänzende, breite, dünne Blättchen (Caillot, J. Ph. 17. 351), bei langsamer Krystallisation zarte, vierseitige Nadeln (Brett, Phil. Mag. 11. 340); lösl. in 13,34 Thln. H<sub>2</sub>O von 18°, in weniger als 1 Thl. von 100° (Brett), lösl. in Alk.



(Caillot, Brett). Wärmetönung bei Vereinigung mit verschiedenen Mengen KBr siehe bei Berthelot (l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaBr} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , silberglänzende, lange, platte Nadeln, sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Caillot l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{LiBr} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ , hygroskopisch, zerfliesslich (Varet, C. r. 111. 526).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , farblose, durchsichtige, glänzende, schief vierseitige Prismen, lösl. in 1 Thl. kaltem, 0,25 Thln. kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 Thln. kaltem, ca. 1 Thl. kochendem Alk. (Custer, N. Br. Arch. 56. 11).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , farblose, rhombische, an der Luft verwitternde Blätter, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Caillot).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , stark glänzende, dünne, quadratische Blättchen, leichter lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. als in kaltem (Caillot).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  und

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Varet, C. r. 111. 679).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KJ}$ , grosse, zarte, weisse, perlmutterglänzende Blättchen (Caillot); silberglänzend (Liebig, Schw. 49. 253); lange, weisse, glänzende Nadeln (Apjohn, Phil. Mag. Ann. 9. 401) von sehr unangenehmem Geschmacke (Souville, J. Ph. 26. 476); vergl. über Darstellung auch Winckler (Br. Arch. 8. 83) und Preuss (A. 29. 325); nach Geuther (A. 106. 24) soll die Formel  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KCN}$  sein; lösl. in 16 Thln. kaltem, in weniger heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Caillot), in 96 Thln. kaltem Alk., wlösl. in Ae. (Souville); über Wärmetönung bei Vereinigung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  mit verschiedenen Mengen KJ vergl. Berthelot (l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , kleine, farblose, durchsichtige, seidenglänzende, vierseitige Prismen, aus Alk. quadratische Tafeln; lösl. in 4,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$ , in 0,86 Thln. von  $100^\circ$ , in 6,5 Thln. kaltem, in 2 Thln. siedendem Alk. (Custer l. c.).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CaJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , seidenglänzende, schwach verwitternde Krystallbüschel, sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Poggiale).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{SrJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , quadratische Blättchen und Tafeln, lösl. in 7 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$ , 0,12 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ , in 4 Thln. Alk. von  $18^\circ$ , in 0,84 Thln. siedendem Alk. (Custer l. c.).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{BaJ}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , feine, farblose, durchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen, lösl. in 16,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$ , in 0,40 Thln. von  $100^\circ$ ; in 22,5 Thln. kaltem Alk., in 1,60 Thln. siedendem Alk. (Custer l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , grosse, vierseitige Prismen; wurde zufällig erhalten (Kessler, P. A. 74. 274).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Nylander, J. 1859. 271).

$2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Nylander).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Nylander).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , grosse, wasserhelle Säulen, sehr wlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter lösl. in kochendem; lösl. ohne Zersetzung in siedendem  $\text{HNO}_3$ , auch lösl. in Alk. (Wöhler, P. A. 1. 231); kryst. rhombisch (Hahn, J. 1859. 272).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  entsteht aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$  mit verd.  $\text{HNO}_3$ ; wasserhelle, vierseitige Säulen, sechsseitige Tafeln oder perlmutterglänzende Schuppen; Formel nicht festgestellt (Apjohn l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ , luftbeständige, durchscheinende bis durchsichtige, reguläre Octaëder (Gmelin, Handb. 4. 415). SG. 2,447 bei  $21,3^\circ$  (Clarke, Sill. [3] 16. 401); über Wärmetönung bei Vereinigung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  mit verschiedenen Mengen KCN vergl. Berthelot (l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NaCN}$ , Octaëder (Berzelius, Lehrb.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{CN})_2$  entsteht aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$  mit Zn-Salzen als weisser Niederschlag (Rammelsberg, P. A. 42. 131); von Lister (Ch. C. 1890. 1. 94) als vorzügliches Antisepticum empfohlen; ist kein wahres Doppelsalz, sondern ein Gemenge der beiden Salze (Dunstan, Pharm. J. Trans. [3] 1025), enthält nicht  $2\text{Zn}(\text{CN})_2$ , sondern  $4\text{Zn}(\text{CN})_2$  auf 1  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Dunstan, Ch. N. 65. 164), verdankt seine antiseptischen Eigenschaften dem ca. 36% betragenden Gehalt an  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Merck, Prosp. 1890).

$3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cd}(\text{CN})_2$ , weisse, undurchsichtige Prismen (Schüler, A. 87. 54).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Pb}(\text{CN})_2$ , wie Zn-Doppelsalz; weisser Niederschlag (Rammelsberg l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KSCN}$ , breite Blätter, auch lange, weisse, glänzende Nadeln (Porret, Schw. 17. 288; Böckmann, A. 22. 153); luftbeständig, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Clève, Bl. [2] 23. 71).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , farblose Nadeln (Clève).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SCN}$ , wie K-Salz (Clève).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , weisse, glänzende Blättchen (Böckmann), grosse, tafelförmige Kryst., die über  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , den Rest bei  $130$  bis  $140^\circ$  verlieren (Clève).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Sr}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , dünne, perlmutterglänzende Tafeln, verlieren an der Luft  $2\text{H}_2\text{O}$  (Clève).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, perlmutterglänzende Blättchen (Böckmann), vier-, auch sechsseitige, perlmutterglänzende, luftbeständige Tafeln (Clève).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , weisses Krystallpulver (Böckmann); luftbeständige Nadeln (Clève).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, wösl., luftbeständige Prismen (Clève); gibt auch eine Verbindung mit  $3\text{NH}_3$ .

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, luftbeständige Kryst. (Clève).

Die Doppelsalze mit den Rhodaniden von Mn, Fe, Co, Ni siehe bei den betreffenden Metallen.

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot 7\text{AgCN}$ , krystallin. Niederschlag (Bloxam, Ch. N. 48. 161).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgBr}_2 \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Kryst. (Varet, C. r. 109. 809).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2\text{LiCN} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , zerfliessliche Kryst. (Varet, C. r. 111. 526).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , an der Luft sehr veränderliche, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  lösl. Kryst. (Varet, C. r. 111. 679).

**Verbindungen mit  $\text{NH}_3$ .** Es sind Verbindungen mit 1 und 2 Mol.  $\text{NH}_3$  bekannt, deren Konstitution jedoch nicht näher untersucht ist; wahrscheinlich wird dieselbe analog derjenigen anderer Halogenverbindungen sein.



$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ .  $\text{NH}_3$  wird von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  nur sehr langsam absorbiert, bei einer zur Zersetzung des  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  nicht genügend hohen T. wieder abgegeben (Rose, P. A. 20. 161); entsteht beim Erwärmen von wässrigem  $\text{NH}_3$  mit einem grossen Ueberschuss von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  im geschlossenen Rohre auf  $40^\circ$  als an der Luft sehr veränderliche kleine Kryst. (Varet, C. r. 109. 903).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen von wässrigem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Zufügen von 0,1 Mol.  $\text{NH}_3$  und Krystallisiren bei  $0^\circ$ ; an der Luft sehr veränderlich (Varet l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  fällt beim Einleiten von  $\text{NH}_3$ -Gas in eine ges. Lsg. von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in alkoholischem  $\text{NH}_3$  bei  $50$  bis  $60^\circ$  und Abkühlen der Lsg. als weisser, sehr veränderlicher Niederschlag, verliert an der Luft leicht  $\text{NH}_3$  (Varet l. c.). Bildet sich auch beim Ueberleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  über gepulvertes, nicht getrocknetes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , bis dasselbe im Gase trocken wird, als weisses, amorphes Pulver, das an der Luft unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme  $\text{NH}_3$  verliert (Varet, C. r. 112. 1312).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Abkühlen einer sehr konz. Lsg. von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in wässrigem  $\text{NH}_3$ ; auch sehr unveränderlich, doch weniger als das vorige (Varet, C. r. 109. 903).

$5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht beim Ueberleiten von  $\text{NH}_3$  über gepulvertes, trockenes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Varet l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  bildet sich beim Lösen des Doppelsalzes in  $\text{NH}_3$  in blauen Nadeln (Varet, C. r. 109. 941).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Varet, C. r. 112. 535).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (Varet l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  wird aus mit ges. Lsg. von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  auf Zusatz von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  erhalten (Varet, C. r. 109. 941).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht aus dem vorigen mit trockenem  $\text{NH}_3$  (Varet l. c.).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (Varet, C. r. 112. 535).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  wird beim Eintragen des Tripelsalzes in  $\text{NH}_3$  als Niederschlag erhalten (Varet, C. r. 112. 1312).

$2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , glänzende, dunkelblaue, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzliche Tafeln (Clève l. c.).

**Verbindungen mit organischen Salzen.**  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{CHKO}_2$ , glänzende Schuppen (Winckler, Rep. 31. 459).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{CH}(\text{NH}_3)\text{O}_2$ , dreieckige Säulen (Poggiale, C. r. 23. 766).

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  (Custer l. c.).

**Mercurocyanat.** Aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. fällt  $\text{Ba}(\text{CNO})_2$  einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen in  $\text{CNOH}$ ,  $\text{CO}_2$ , N und eine aufgeblähte, kohlige Masse zerfällt, aus welcher KOH die Säure aufnimmt (Wöhler, Gilb. 73. 166).

**Quecksilberrhodanür**  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  entsteht durch Fällung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit KSCN (Wöhler, Gilb. 69. 272), in sehr verd. Lsgn. (Claus, J. pr. 15. 406) als weisser Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen bis unter Glühhitze unter Entwicklung von Hg-Dampf,  $\text{CS}_2$  und N zur sehr voluminösen, schaumigen Masse auf (Wöhler); weniger als  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  (Philipp, Z. 1867. 553); wird durch HCl,  $\text{H}_2\text{S}$  zer-

setzt, von  $\text{HNO}_3$  wenig angegriffen, durch  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  schon in der Kälte sehr leicht zersetzt (Wöhler); mit Alkalien gekocht, scheidet es Hg ab (Philipp).

**Quecksilberrhodanid**  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  entsteht durch Sättigen von HSCN mit HgO und freiwilliges Verdunsten der Lsg. in farblosen, strahlig vereinigten Nadeln von scharf metallischem Geschmack, die beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit unter Entwicklung von  $\text{CS}_2$ , N,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und eines eigenthümlich riechenden Gases, Bildung eines Sublimates von HgS und Hinterlassung eines gelblichen oder bräunlichen Rückstandes zersetzt werden (Berzelius, Schw. 31. 56). Aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - und KSCN-Lsgn. als weisser Niederschlag, lösl. im Ueberschusse jedes der beiden Salze (Hermes, Z. 1866. 418; Philipp l. c.); etwas lösl. in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ , kryst. daraus in Blättchen, wösl. in Alk. und Ae., am Lichte zersetzlich, wird durch Erhitzen unter starkem Aufschwellen zersetzt, die sogen. Pharaoschlangen bestehen aus diesem Salz; lösl. in kalter HCl, auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Hermes, Philipp). Die Bildungswärme für 1 Aeq. bei der Bildung aus HgO und 2HSCN = 17100 cal., aus  $\text{Hg} + \text{S} + \text{CN} = 18000$  cal. (Joannis, A. ch. [5] 26. 482).

**Verbindungen des  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ .**  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HgO}$  bildet sich aus überschüssigem HgO und HSCN bei längerem Digeriren (Berzelius, Schw. 31. 57); aus der Lsg. von  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{KSCN}$  beim Fällen mit  $\text{NH}_3$  (Claus l. c.); das aus  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$  beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Fleischer, A. 179. 225) erhaltene basische Salz mit 3HgO soll nach Philipp (A. 180. 341)  $(\text{NH}_4 \cdot \text{Hg}) \cdot \text{SCN} \cdot \text{HgO}$  sein. Citronengelbes Pulver; bei  $180^\circ$  unter schwacher Explosion zersetzlich (Claus l. c.).

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ , monosymmetrische Prismen, wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , auch Alk. (Mac Murtry, Ch. N. 58. 290).

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HSCN}$ , gelbe Nadeln (Hermes l. c.).

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{KSCN}$  entsteht aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit KSCN unter Abscheidung der Hälfte des Hg als Metall. Schneeweisse, perlmutterglänzende, schwere, strahlig vereinigte Nadeln, wösl. in kaltem, leichter lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , sehr lösl. in KCl- und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., lösl. in Alk., auch in Ae. (Claus; vergl. auch Philipp l. c.).

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{SCN}$ , monokline Prismen (Fleischer l. c.).

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Zn}(\text{SCN})_2$  fällt aus  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Lsg. mit Zn-Salzen als schwerer, weisser, krystallin. Niederschlag (Clève, J. pr. 91. 227).

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , Blättchen (Byk, J. pr. [2] 20. 332).

$2\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von gelbem HgO in heisser Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  als tafelförmige Kryst., die durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{HgO}$  (vergl. oben) übergehen (Fleischer l. c.).

## Quecksilber und Silicium.

Die beiden Elemente verbinden sich nicht (Warren, Ch. N. 60. 5). Bei der Elektrolyse von alkoholischer Lsg. von  $\text{SiFl}_4$  unter Anwendung eines starken Stromes und einer Hg-Kathode wird vom Hg etwas Si aufgenommen, beim Abdestilliren des Hg bleibt amorphes Si zurück



(Warren, Ch. N. 67. 303). Aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. fällt Natriumsilikat einen weissen Niederschlag;  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. wird nicht gefällt, aus konz. Lsgn. scheiden sich kleine, dunkle Kryst. ab (Walcker), wahrscheinlich ein Oxychlorid (Jørgensen).

**Quecksilbersiliciumfluorür**  $\text{Hg}_2\text{SiFl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Digeriren von frischgefälltem  $\text{Hg}_2\text{O}$  (Berzelius), von  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  (Finkener, P. A. 111. 246) mit  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ . Wasserhelle, prismatische Kryst. (Finkener).

**Quecksilbersiliciumfluorid**  $\text{HgSiFl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Abdampfen der Lsg. von  $\text{HgO}$  in  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$  bis zur beginnenden Abscheidung des folgenden, basischen Salzes und Verdunstung bei weniger als  $15^\circ$ . Farblose, treppenförmig angeordnete Rhomboëder, äusserst unbeständig, zerfliesslich an der Luft, verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Finkener l. c.).

**Quecksilbersiliciumoxyfluorid**  $\text{HgSiFl}_6 \cdot \text{HgO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird beim Abdampfen der Lsg. von  $\text{HgO}$  in  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$  in kleinen, sehr blassgelben Nadeln erhalten, beim Erhitzen unter Entwicklung von  $\text{SiFl}_4$ , durch  $\text{H}_2\text{O}$  in eine saure Lsg. und ein gelbes, basisches Salz zersetzt, ist lösl. in säurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, P. A. 1. 200; Finkener l. c.).

## Quecksilber und Zinn.

### Zinnamalgam.

**Bildung.** Die beiden Elemente vereinigen sich schon bei gewöhnlicher T., rascher beim Eingiessen von  $\text{Hg}$  in geschmolzenes  $\text{Sn}$  unter Bindung von Wärme (Regnault, C. r. 52. 534); bei grossem Ueberschuss von  $\text{Hg}$  ist das Amalgam flüss. wie  $\text{Hg}$  selbst, eine Lsg. eines festen Amalgams in  $\text{Hg}$ , mit weniger  $\text{Hg}$  ist es breiartig, körnig (Lucas); aus konz.  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. und Natriumamalgam entsteht ein dickflüss. (Böttger), auf elektrolytischem Wege ein krystallin. Amalgam (Joule; vergl. auch Schumann, Inaug.-Diss. Leipzig 1891). Durch längeres Verweilen eines  $\text{Sn}$ -Stabes in  $\text{Hg}$  wird derselbe von  $\text{Hg}$  durchdrungen, rissig; ist, so weit er eintaucht, mit sechsseitigen Tafeln bedeckt, und schwimmen auch solche auf dem  $\text{Hg}$  herum (Daniel, Journ. of Roy. Instit. 1. 1), dabei treten je nach der Form des Stabes zahlreiche Risse und Spalten auf, die Winkel und Flächen von Kryst. zeigen (Horsford, Sill. [2] 13. 305); bei der Vereinigung von  $\text{Hg}$  und  $\text{Sn}$  tritt unter allen Verhältnissen Kontraktion ein, nur bei Anwendung von 2 Vol.  $\text{Hg}$  auf 1 Vol.  $\text{Sn}$  nicht (Kupffer, A. ch. 40. 293).

**Eigenschaften.** Weiss wie  $\text{Sn}$ , bei nicht zu grossem Gehalt an  $\text{Hg}$  kryst., spröde, körnig, kryst. in Würfeln (Daubenton). SG. der verschiedenen Amalgame bei  $26^\circ$  nach Kupffer (l. c.):  $\text{Hg}_2\text{Sn}$  11,3816,  $\text{HgSn}$  10,3447,  $\text{HgSn}_2$  9,3185,  $\text{HgSn}_3$  8,8218; nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] 18. 354):  $\text{HgSn}$  10,255,  $\text{HgSn}_2$  9,314,  $\text{HgSn}_3$  8,805,  $\text{HgSn}_4$  8,510,  $\text{HgSn}_5$  8,312,  $\text{HgSn}_6$  8,151; nach Matthiessen (P. A. 110. 21, nach Versuchen von Holzmann) auf Vakuum reduziert und das SG. des  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:  $\text{Hg}_2\text{Sn}$  11,456 bei  $11,3^\circ$ ,  $\text{HgSn}$  10,369 bei  $14,2^\circ$ ,  $\text{HgSn}_2$  9,366 bei  $9,7^\circ$ ; SG. von krystallin.

$\text{Hg}_2\text{Sn}_9$  9,38 (Crookewitt); elektrolytisch dargestelltes Amalgam hat bei 33,85% Sn SG. 10,518, bei 30,6% Sn SG. 10,94 (Joule); das Amalgam aus 1 Vol. Sn und 3 Vol. Hg hat 12,0257 bei 17°, das aus 1 Vol. Sn und 2 Vol. Hg 11,4646, das aus gleichen Vol. 10,4729 (Kupffer l. c.). S. von  $\text{HgSn}$  und  $\text{HgSn}_2$  liegt über 100° (Regnault l. c.).

An der Luft geschüttelt bedeckt sich die Lsg. von 1 Thl. Sn in 6000 Thln. Hg noch mit einem schwarzen Häutchen (Lucas); aus flüss. Amalgam scheiden Kaliumamalgam und  $\text{H}_2\text{O}$  Sn ab, jedoch langsamer als aus Wismuthamalgam (Serullas, A. ch. 34, 192); beim Schütteln mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Luftzutritt bildet sich kein  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bei Gegenwart von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jedoch wohl (Schönbein, P. A. 112, 445).

Anwendung. Durch Schmelzen von 1 Thl. Hg und 4 Thln. Sn erhaltenes Amalgam wird fein gepulvert als Muschelsilber oder Musivsilber als Farbe benutzt; nimmt unter dem Polirstahl Glanz an; auch die durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Hg, 2 Thln. Sn und 2 Thln. Bi dargestellte Legirung gibt gepulvert ein Musivsilber. Das Metall für Spiegelbelege entspricht ungefähr  $\text{Hg}_2\text{Sn}_{17}$  (Harrison, Am. 8, 430).

**Mercurostannat**  $\text{Hg}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  als gelber, grün, zuletzt dunkelgrün werdender Niederschlag (Moberg, J. pr. 28, 231).

**Mercuristannat**  $\text{HgSnO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  als weisser, sich dunkelgrün färbender Niederschlag (Moberg l. c.).

## Quecksilber und Kalium.

**Kaliumamalgam**  $\text{Hg}_{24}\text{K}_2$ . Die beiden Metalle vereinigen sich schon bei gewöhnlicher T. unter starker Wärmeentwicklung (Davy); ohne Lichtentwicklung (?) (Rose), unter intensiver Feuererscheinung und Herumschleudern von Hg-Theilchen beim Untertauchen von K-Stücken in Hg; beim Eingiessen von Hg in geschmolzenes K (vergl. Schumann, Inaug.-Diss. Leipzig 1891); bei der Elektrolyse von konz. KOH-Lsg. mit Hg als — Pol (Berzelius); durch Einwirkung von 3%igem Natriumamalgam auf wässrige Lsgn. von KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , nicht von KCl oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{KO}_2$  (Kraut und Popp, A. 159, 188).

Eigenschaften. Durch Zusammenschmelzen erhalten, schön weiss, perlmutterglänzend, grobkörnig krystallin. (Crookewitt, J. 1847/48, 393); mit Natriumamalgam dargestellt und durch Pressen von überschüssigem Hg getrennt harte, glänzende Würfel (Berzelius und Pontin), mit verschiedenen Kombinationen anderer Gestalten von bis 5 mm Kantenlänge (Kraut und Popp l. c.). Das aus 30 Thln. Hg und 1 Thl. K dargestellte Amalgam ist nach dem Abkühlen ziemlich hart und spröde, bei bis 70 Thln. Hg auf 1 Thl. K fest, über 70 Thle. flüss. (Davy), bei 70 bis 96 Thln. Hg fest, krystallin., bei 140 Thln. Hg flüss. (Gay-Lussac und Thénard), bei 100 Thln. Hg fest, bei 140 Thln. Hg sehr hart, bei 180 Thln. Hg bröcklig, zum Theil kryst., bei 200 Thln. Hg flüss. (Böttger, J. pr. 1, 303). Der S. steigt



mit zunehmendem K-Gehalte, fällt aber dann wieder; das Schmelzen tritt verzögert ein, dabei wird ein Theil flüss., der fest bleibende Rest schmilzt erst bei viel höherer T. (Merz und Weith, B. 1881. 1438). Bildungswärme für 1 Aeq. kryst.  $\text{Hg}_2\text{K}_2 = 34200$  cal., Oxydationswärme des K = 48000 cal. gegenüber der des Na im Natriumamalgam = 56000 cal., woraus sich die Verdrängung des K aus KOH durch Natriumamalgam erklärt (Berthelot, A. ch. [5] 18. 433). Die flüss. Kaliumamalgame scheinen nur Lsgn. der festen Amalgame in Hg zu sein und bilden sich unter Bindung von Wärme (Berthelot). Durch Erhitzen wird Hg nur sehr schwierig ausgetrieben, nach Erhitzen im S-Dampfe bleiben nach einer halben Stunde 82,7% Hg, nach einer Stunde 80,6% Hg, nach 2½ Stunden 69,1% Hg, nach Erhitzen im Hg-Dampfe nach 5 Stunden 92,9% Hg, nach 10 Stunden 90,4% Hg, nach 15 Stunden 88,1% Hg gebunden (Merz und Weith l. c.); durch Erhitzen im S-Dampfe hinterbleibt  $\text{HgK}_2$  als silberglänzende, krystallin., leicht selbstentzündliche Masse (de Souza, B. 1876. 1050); es verliert unter Glühhitze angeblich das ganze Hg (Davy). An der Luft zersetzlich; geht in  $\text{H}_2\text{O}$  oder mit verd. Säuren unter Entwicklung von H in KOH resp. Salze des K über; mit  $\text{NH}_4$ -Salzen bildet es das betreffende K-Salz und Ammoniumamalgam (Davy).

Nach Crookewitt (l. c.) existirt auch ein  $\text{Hg}_{20}\text{K}_2$ , nach de Souza (l. c.)  $\text{HgK}_2$ .

**$2\text{HgO.K}_2\text{O}$ .** In schmelzendem KOH löst sich wenig  $\text{HgO}$  leicht auf; die Auflösung beginnt bei 400° und ist mit dem vollständigen Schmelzen des KOH beendet. Die beim Erkalten braunviolette Masse hinterlässt nach dem Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein Gemenge von amorphem  $\text{HgO}$  und von durchsichtigen, fahlen, rhombischen Octaëdern von  $2\text{HgO.K}_2\text{O}$ ; SG. 10,31, beim Erhitzen entlässt die Verbindung alles  $\text{HgO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt sie allmählich, absoluter Alk. weniger; nur einige Minuten im Schmelzen gelassen, zersetzt sie sich fast ganz unter Bildung einer grünen, amorphen, auch nach langem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{K}_2\text{O}$ -haltigen Masse (Meunier, C. r. 60. 557).

## Quecksilber und Natrium.

**Natriumamalgam  $\text{Hg}_{12}\text{Na}_2$ .** Die Vereinigung erfolgt bei gewöhnlicher T. rasch unter Zischen und Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard, Rech. 1. 246); mitunter wird das Na unter Explosion herausgeschleudert (Serullas, A. ch. 40. 328); bei Anwendung von so viel Na, dass nach dem Erkalten die ganze Masse fest wird, Abpressen des überschüssigen Hg und Umschmelzen des Amalgams werden schöne, oft zolllange Prismen erhalten (Löwig, J. pr. 79. 441); dabei werden verschiedene Amalgame erhalten: einmal vier verschiedene Schichten, von denen eine aus dicken, prismatischen Nadeln, die anderen aus feineren Nadeln oder Körnern bestanden; die erste Schichte  $\text{Hg}_{10}\text{Na}_2$  nahm im Verlaufe der Zeit zu, und nach einem halben Jahre war die ganze Masse in die grösseren Prismen umgewandelt neben einer kleinen Menge flüss. Amalgams (Schumann l. c.). Zur gefahrlosen Darstel-

lung wird Na unter Steinöl auf  $90^{\circ}$  erh. und das Hg in dünnem Strahle zufließen gelassen, wobei das Na aufschwillt und alles zur festen Masse erstarrt (Mühlhäuser, Z. 1864. 720). Kryst. werden durch Einwirkung von durch Zusammenschmelzen dargestelltem 3%eigem Natriumamalgam auf wenig  $H_2O$  oder die wässerigen Lsgn. von NaOH oder  $Na_2CO_3$ , Abpressen vom überschüssigen Hg und Umschmelzen erhalten (Kraut und Popp l. c.).

Eigenschaften. Lange Nadeln (Löwig, Kraut und Popp, Schumann); bei einem Gehalte von 1 Thl. Na auf 30 Thle. Hg ziemlich hart, von blätterig-krystallin. Bruch (Lampadius, Kastn. 16. 102), bei 1 Thl. Na auf 40 Thle. Hg fest (Davy), auf 52 Thle. Hg in Nadeln kryst. (Kraut und Popp), auf 60 Thle. Hg bei  $21^{\circ}$  ein steifer Brei (Böttger), auf 64 Thle. Hg kryst. (Gay-Lussac und Thénard), auf 80 Thle. Hg bei  $21^{\circ}$  breiartig (Böttger), auf 86 Thle. Hg eine viele kleine, körnige Kryst. enthaltende Masse (Gay-Lussac und Thénard), auf 100 Thle. Hg dickflüss., aus einem festen und einem flüss. Amalgam bestehend (Böttger), auf 128 Thle. Hg flüss. (Gay-Lussac und Thénard). Der S. steigt mit zunehmendem Na-Gehalte, fällt dann aber wieder (Merz und Weith l. c.); bei 1,8% Na S.  $50^{\circ}$ , bei 3,4%  $155^{\circ}$ , bei 4,8% bei  $270^{\circ}$  noch nicht flüss., bei 15% S.  $130^{\circ}$  (Schumann l. c.). Bildungswärme für 1 Aeq.  $Hg_{12}Na_2 = 21600$  cal. (Berthelot, A. ch. [5] 18. 433); die flüss. Amalgame scheinen, wie bei K, nur Lsgn. von festem Amalgam in überschüssigem Hg zu sein (Berthelot l. c.). Durch Erhitzen auf  $440^{\circ}$  soll  $HgNa_3$  oder  $Hg_2Na_4$  zurückbleiben (de Souza l. c.); nach Merz und Weith (l. c.) werden nach 25stündigem Erhitzen im S-Dampf noch 64,6%, nach 34stündigem Erhitzen im Hg-Dampf noch 78,1% Hg zurückgehalten. Die Reaktionen des Natriumamalgams sind die gleichen wie die des Kaliumamalgams (Davy). Mit Sr-, Ba- und vielen Schwermetallsalzen liefert Natriumamalgam die Amalgame der betreffenden Metalle neben Na-Salzen (Böttger, J. pr. 3. 283); die Chloride von Ag, Hg, Au werden leicht reduziert, AgCl unter Steinöl nicht; auch  $Fe_2Cl_6$ ,  $Cr_2Cl_6$  werden reduziert, bei hinreichend viel Natriumamalgam vollständig zu Amalgamen dieser Metalle (Bunge, Ch. C. 1865. 257).

**Kaliumnatriumamalgam.** Gleiche Theile K und Na verbinden sich mit Hg unter besonders heftiger Feuererscheinung (Accum); das Amalgam von 10 Thln. K, 1 Thl. Na und 200 Thln. Hg ist eine äusserst feste Masse (Böttger).

**$HgO + Na_2O$ .**  $HgO$  verhält sich gegen NaOH wie gegen KOH (Meunier l. c.); durch Erhitzen von Natriumamalgam mit  $HgO$  im eisernen Tiegel entsteht eine grauweisse, schon durch Anhauchen röthlich werdende Masse (Beketow, B. 1883. 1854).

Bei der Elektrolyse von konz., wässriger Lsg. von LiOH mit Hg als —Pol bildet sich ein **Lithiumamalgam** (Mitscherlich, Lehrb. 2. 84).



## Quecksilber und Ammonium.

### Ammoniumamalgam.

**Bildung.** Bei der Elektrolyse von wässerigem  $\text{NH}_3$  mit Hg als —Pol (Berzelius und Pontin, Gilb. 6. 260); von Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Davy), von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Gay-Lussac und Thénard, Rech. 1. 52), von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Seebeck, Gehl. 5. 482) unter Zunahme des Vol. des Hg auf das Fünffache (Gay-Lussac und Thénard), auf das Fünf- bis Sechsfache (Davy). Ueber Anordnung des Versuches mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. vergl. Landolt (Spl. 6. 446). — Durch Zersetzung eines mit  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchteten festen  $\text{NH}_4$ -Salzes oder der Lsgn. derselben mit den Amalgamen von K, Na oder Ba; auch bei Einwirkung dieser auf konz., wässeriges  $\text{NH}_3$  (Davy, Phil. Trans. 1808. 353; 1810. 55); Natriumamalgam wirkt energischer als Kaliumamalgam; das Vol. des Hg wächst auf das Zwanzigfache (Böttger, J. pr. 1. 302; 3. 281).

**Eigenschaften.** Bei gewöhnlicher T. von der Farbe des Hg, weich wie Butter, leichter als  $\text{H}_2\text{O}$ ; durch Elektrolyse dargestellt baumförmig, krystallin. (Berzelius), unter  $0^\circ$  fest, in Würfeln kryst. (Davy); im Ae.- $\text{CO}_2$ -Brei unter starker Kontraktion grau, spröde, unzersetzt haltbar; entwickelt beim Steigen der T. Gas (Grove, Phil. Mag. 19. 98); die Zersetzung in Hg, 2 Vol.  $\text{NH}_3$  und 1 Vol. H erfolgt bei  $-29^\circ$  so schnell wie bei gewöhnlicher T. (Davy); die des elektrolytisch dargestellten alsbald nach Oeffnung des Stromes (Berzelius); das K resp. Na-haltige ist etwas beständiger (Davy; Gay-Lussac und Thénard), am längsten haltbar in einer Atm. von H (Berzelius). Die Zersetzung wird befördert durch Schütteln des Amalgams für sich oder mit Hg, durch Steinöl, besonders durch Alk. oder Ae. (Gay-Lussac und Thénard); bei der Zersetzung an der Luft wird weder O, noch  $\text{CO}_2$  absorbirt; bei der Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden wässeriges  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gebildet (Davy); aus Metallsalzlsgn. werden die Metalle nicht reduziert (Landolt l. c.). Das Ammoniumamalgam soll nurein durch  $\text{NH}_3$ -Gas aufgeblähter Hg-Schwamm sein (Wetherill, Sill. [2] 40. 160; Pfeil und Lippmann l. c. 42. 72; Seely, Ch. N. 21. 265), wogegen die Fähigkeit zu kryst., die Entwicklung von H neben  $\text{NH}_3$ , auch die Bildung von nichtentzündlichem  $\text{PH}_3$  bei Einwirkung auf P, was nur durch nascirenden H möglich ist, sprechen.

### Quecksilber und Calcium.

**Calciumamalgam.** Entsteht durch elektrolytische Zersetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Hg als —Pol (Berzelius und Pontin l. c.); aus konz.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. mit Kalium- oder Natriumamalgam (Klauer, A. 10. 89). Flüss., überzieht sich an der Luft mit einer schwarzen,  $\text{CaO}$  und feinvertheiltes Hg enthaltenden Haut; wird unter  $\text{H}_2\text{O}$  in Hg,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und H zersetzt, amalgamirt Fe nicht (Berzelius und Pontin).

**HgO + CaO.** Beim Kochen von HgO mit CaO und H<sub>2</sub>O und Abdampfen des Filtr. bilden sich gelbe, durchsichtige Kryst. (Berthollet, A. ch. 1. 61).

**2HgO.CaCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.** Zum Sieden erh., kaltes Lsg. von CaCl<sub>2</sub> löst HgO reichlich auf, beim Erkalten kryst. jedoch wenig aus; beim Verdünnen einer solchen Lsg. oder bei Verwendung einer verd. Lsg. von CaCl<sub>2</sub> zum Lösen des HgO entstehen glänzende, farblose Täfelchen von vorstehender Formel; bei 110° entweichen 2H<sub>2</sub>O, bei 175 bis 180° der Rest; durch H<sub>2</sub>O sofort zersetzt (Klinger, B. 1883. 997). Beim Eingiessen der konz., siedenden Lsg. der Verbindung in viel H<sub>2</sub>O wird ziegelrothes 3HgO.HgCl<sub>2</sub> abgeschieden (André, C. r. 104. 431).

### Quecksilber und Strontium.

**Strontiumamalgam.** Darstellung wie bei Calciumamalgam (Davy); es muss bei der Bereitung aus SrCl<sub>2</sub>-Lsg. und Natriumamalgam bald aus der Lsg. entfernt werden, da schon in einigen Minuten Zersetzung eintritt (Böttger, J. pr. 1. 305). Dickflüss.; an der Luft in einigen Stunden unter Bildung von Hg und SrCO<sub>3</sub>, unter H<sub>2</sub>O von Sr(OH)<sub>2</sub> und H zersetzt (Böttger l. c.).

**HgO.SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O** wird aus gelbem HgO und ges. Lsg. von SrCl<sub>2</sub> erhalten; längere und weniger feine Nadeln als Ba-Salz. Bei 100° entweichen 3H<sub>2</sub>O, der Rest bei 130° (André, C. r. 104. 431).

### Quecksilber und Baryum.

**Baryumamalgam.** Darstellung wie bei den vorigen (Davy); durch Einwirkung von 1%igem Natriumamalgam auf ges. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. und Entfernung des gebildeten Amalgams beim Aufhören der stärkeren Gasentwicklung (Böttger l. c.); durch Einwirkung von 1%igem Natriumamalgam auf erh. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. und Auspressen des Amalgams durch Sämschlieder (Schumann l. c.); durch Elektrolyse von mit HCl zum Brei angerührtem BaCl<sub>2</sub> im erw. Kohlentiegel als Anode (Bunsen, P. A. 91. 619; Schumann l. c.); durch 6%iges Zinkamalgam aus BaCl<sub>2</sub>-Lsg. nicht darstellbar (Schumann l. c.).

Sehr wenig flüss. (Berzelius und Pontin), hat etwa das anderthalbfache Vol. des angewendeten Natriumamalgams, ist zwischen den Fingern zum sandigen Brei zerdrückbar (Böttger); silberhelle, plastische Masse, die im Laufe der Zeit mit den Fingern gedrückt sich körnig anfühlt, und in eine sehr harte, krystallin. Masse neben einem flüss. Amalgam sich verwandelt (Schumann l. c.). Zersetzt sich an der Luft in Hg und BaCO<sub>3</sub> (Böttger; Schumann), unter H<sub>2</sub>O in Ba(OH)<sub>2</sub> und H, unter NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. unter Bildung von voluminösem Ammoniumamalgam. Mit CuSO<sub>4</sub>-Lsg. entstehen Cu<sub>2</sub>O, Cu(OH)<sub>2</sub> und BaSO<sub>4</sub> (Böttger l. c.).



**HgO.BaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.** Bildung wie von Sr-Salz; feine Nadeln; wird mit H<sub>2</sub>O gelb, verliert bei 100° nahezu 5H<sub>2</sub>O, den Rest bei 150°; aus rothem HgO entsteht dieselbe Verbindung, beim Behandeln mit H<sub>2</sub>O scheidet sie rothes HgO ab (André, C. r. 104, 431).

## Verbindungen mit den anderen Metallen.

### Amalgame.

**Geschichtliches.** Amalgame waren schon den Alten bekannt, besonders dasjenige mit Au; genauere Kenntnisse über Amalgame mit Sn, Pb, Cu und Au hatte Geber im 8. Jahrh.; der Name Amalgam findet sich bei Thomas von Aquino im 13. Jahrh. und soll durch Korruption von *μαλαγμα*, d. i. weicher, auch erweichender Körper, entstanden sein (Kopp, Gesch. 4, 197).

Die Verbindungen mit Sb, Bi, Sn, K, Na, NH<sub>4</sub>, Ca, Sr und Ba siehe bei den Verbindungen dieser Elemente mit Hg weiter oben.

**Mit Mg.** Bildung. Durch direkte Vereinigung der beiden Metalle langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, rasch und mit heftiger Reaktion beim Sied. des Hg (Wanklyn und Chapman, Soc. [2] 4, 141); beim Erhitzen unter heftigem Zischen und starker Entwicklung von Hg-Dämpfen (Schumann l. c.); durch Elektrolyse von MgCl<sub>2</sub> wie bei Baryumamalgam; durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumamalgam auf MgSO<sub>4</sub>-Lsg. (Klauer, A. 10, 89; Schumann l. c.).

Selbst bei grossem Hg-Gehalte fest (Bussy); wird an der Luft augenblicklich matt (Wanklyn und Chapman l. c.), zersetzt sich in eine dunkelfarbige, erdige Masse und ein flüss. Amalgam (Schumann); oxydirt sich in reinem H<sub>2</sub>O langsam, in Säure enthaltendem rasch (Davy). H<sub>2</sub>O wird heftig und schneller als durch 1%iges Natriumamalgam zersetzt (Wanklyn und Chapman l. c.). Die Zersetzung ist stürmisch, vollzieht sich auch in feuchter Luft, aber langsam (Schumann).

**Mit Zn.** Bildet sich beim Zusammenreiben von Zn-Feilspähnen mit Hg bei gewöhnlicher T. langsam, in der Wärme bei T. noch unter dem Sied. des Hg leicht, noch leichter beim Mischen von flüss. Zn mit Hg; bei der Vereinigung wird Wärme absorbirt (Regnault, C. r. 51, 779; Mazotto, Rend. R. Ist. Lomb. 18, 19); das geschmolzene Zn ist thunlichst abzukühlen, das Hg unter fortwährendem Umrühren in feinem Strahle zufließen zu lassen, da sonst viel Hg verdampft, auch Theilchen herumgeschleudert werden. Eine bei gewöhnlicher T. in Hg eingetauchte Zn-Stange bedeckt sich besonders am oberen Stücke des eingetauchten Theiles mit sechseckigen Tafeln von Amalgam (Daniell); Zn in Hg und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetaucht, überzieht sich mit Hg, zuletzt wird durch Eindringen desselben alles Zn in Amalgam verwandelt; dabei hört die Entwicklung von H und Bildung von ZnSO<sub>4</sub> auf, beginnt aber durch Berührung mit Cu, Fe oder Pt von Neuem (Döbe-

reiner, Schw. 17. 238). Aus konz.  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. und Natriumamalgam entsteht ein dickflüss. Amalgam (Böttger l. c.).

Eigenschaften. 1. Bei 1 Thl. Zn auf 6 Thle. Hg zinnweiss, spröde, körnig; S. beim Sied. des Olivenöls; in höherer T. entweicht Hg, bei Dunkelrothglut dekrepitirt es, verbrennt in heller Rothglut mit lebhaftem Glanze, bleibt in trockener Luft unverändert; verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken nur langsam ein,  $\text{NH}_3$  auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ebenso, verd.  $\text{HNO}_3$  zersetzt leicht in der Kälte unter Auflösung des Zn, erst später des Hg. Aus den neutralen Salzen des Mn, Fe, Co, Ur werden die Oxyde, aus denen des Cu, Co, Ni die Metalle als Amalgam abgeschieden (Damour, A. Min. [3] 15. 41). 2. Bei 1 Thl. Zn auf 4 bis 5 Thle. Hg spröde, pulverisirbar; ist durch Elektrolyse erhalten bei 23,31 % Zn-Gehalt weiss, krystallin.; entspricht ungefähr  $\text{HgZn}$ ; SG. 11,34 (Joule, Soc. [2] 1. 378). Das Amalgam für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen ist ebenfalls  $\text{HgZn}$ . 3.  $\text{Hg}_2\text{Zn}_3$ . Durch Eingiessen von geschmolzenem Zn in Hg und Auspressen des überschüssigen Hg durch Leder erhalten, von Zn-ähnlicher Farbe, sehr spröde; SG. 10,81 (Crookewitt, J. 1847/48. 393). 4.  $\text{HgZn}_3$ . Durch Lösen von Zn in Hg und Auspressen des überschüssigen Hg (Joule l. c.). 5. Mit höherem Zn-Gehalte (55,12 %) durch Elektrolyse; weiss, krystallin., SG. 8,935 (Joule l. c.); mit 64,9 % Zn aus heisser  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. durch Elektrolyse; weiss, krystallin., SG. 8,349 (Joule l. c.). 6. Bei 8 Thln. Zn auf 1 Thl. Hg sehr spröde. Zinkamalgame (Analysen fehlen) sind stets krystallin. (Schumann l. c.). Ueber galvanisches Verhalten der Zinkamalgame vergl. Robb (P. A. [2] 20. 798). Ein mit gepulvertem Zn dargestelltes Amalgam zersetzte nicht unbedeutend  $\text{H}_2\text{O}$  (Schumann l. c.); mit  $\text{KOH}$  entwickeln sie reinen H (Bischof, Kastn. 1. 193); ein Tropfen  $\text{FeCl}_2$  und ein Kryst. eines Nitrates geben sofort einen schwarzen Fleck von metallischem Fe, der allmählich durch Lösen schwindet (Runge, P. A. 9. 479).

**Mit Zn und Sn.** Zu geschmolzenem Zn wird zuerst Sn, dann nach entsprechendem Abkühlen das Hg zugesetzt; Kienmayer's Amalgam für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen besteht aus 2 Thln. Hg, 1 Thl. Zn und 1 Thl. Sn, das Amalgam von Singer aus 3,5 bis 6 Thln. Hg, 2 Thln. Zn und 1 Thl. Sn.

**Mit Cd.** Die beiden Metalle verbinden sich schon in der Kälte (Stromeyer), unter Wärmeentwicklung (Regnault, C. r. 51. 779); das Amalgam entsteht auch aus  $\text{CdSO}_4$  und Natriumamalgam (Böttger l. c.). Durch Lösen von Cd in erw. Hg und Auspressen des überschüssigen Hg entsteht ein kryst. Amalgam  $\text{Hg}_2\text{Cd}_3$  mit 17,68 % Cd vom SG. 12,615 (Crookewitt l. c.); durch vollständiges Sättigen von Hg mit Cd ein silberweisses, körniges, krystallin., auch in Octaëdern kryst., hartes, brüchiges Amalgam  $\text{Hg}_2\text{Cd}$  mit 21,74 Cd, SG. grösser als das des Hg; S. 75° (Stromeyer); dasselbe konnte von Schumann (l. c.) nicht erhalten werden, sondern es entstand ein in feinen Nadeln kryst. vom SG. 12,55, das zwischen 70 und 80° weich, bei 90° breiig, bei 95° flüss. wird; beim Erstarren von in einer vertikalen Röhre geschmolzenem Amalgam entstehen mehrere Schichten, die nach mehreren Wochen unter Ausscheidung einer kleinen Menge von flüss. Amalgam homogen werden. Gleiche Thle. Hg und Cd geben ein sehr elastisches, kohärentes, hämmer-



bares, 2 Thle. Hg und 1 Thl. Cd ein weniger kohärentes, aber ebenso hämmerbares Amalgam (Wood, Ch. N. 6. 135); ein zum Plombiren der Zähne verwendetes enthielt 25,99 % Cd (König, J. pr. 69. 461). Ueber Vol.-Änderungen von Kadmiumamalgamen beim Erwärmen und Abkühlen vergl. Schumann (l. c.); über galvanisches Verhalten Robb (P. A. [2] 20. 798).

**Mit Cd und Sn.** Das durch Auflösen von 1 Thl. Cd und 2 Thln. Sn in überschüssigem Hg und Auspressen durch Leder dargestellte Amalgam erweicht durch Kneten, ohne zu bröckeln, und erstarrt wieder nach einiger Zeit, dient zum Plombiren der Zähne (Evans, J. Ph. [3] 16. 445; Varrentrapp, A. 73. 256).

**Mit Pb. Bildung.** Beim Zusammenreiben von Pb-Feilspähnen mit Hg; durch Eingiessen von Hg in geschmolzenes Pb, unter Wärmeabsorption (Regnault, C. r. 52. 534; Mazotto, Rend. R. Ist. Lomb. 18. 19). Durch Elektrolyse von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg.; durch Einwirkung von Pb-Folie auf  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Becquerel, C. r. 56. 237); aus konz. Lsg. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und Natriumamalgam (Böttger l. c.). Eine in Hg eingetauchte Pb-Stange wird ganz vom Hg durchdrungen, zeigt an der Oberfläche desselben silberweisse, federförmige Kryst. (Daniell).

**Eigenschaften.** 1.  $\text{Hg}_2\text{Pb}$ , durch Zusammenschmelzen bereitet, fängt bei  $125^\circ$  an, zu erstarren, gibt bei  $30^\circ$  noch etwas flüss. Amalgam durch Klopfen ab; das erstarrte trennt sich in zwei Wochen in festes, kryst.  $\text{HgPb}$  und ein flüss. Amalgam (Schumann l. c.); SG. 12,815 bei  $15,5^\circ$  (Matthiessen, P. A. 110. 21). 2.  $\text{Hg}_3\text{Pb}_2$ , durch Elektrolyse erhalten, ist krystallin., SG. 12,64 (Joule, Soc. [2] 1. 378); durch Mischen von 2 Thln. Pb und 1 Thl. Hg und nachherige Einwirkung von Essigsäure und  $\text{CO}_2$ , bis kein Bleiweiss mehr entsteht, kryst., körnig, weiss, läuft beim Aufbewahren etwas bläulich-gelb an; SG. 12,49 statt berechnet 12,60 (Bauer, B. 4. 449). 3.  $\text{HgPb}$ , wie  $\text{HgBi}$ , dargestellt, ist dem  $\text{Hg}_2\text{Sn}$  sehr ähnlich, etwas bläulicher; SG. 11,93 (Crookewitt l. c.), 12,484 bei  $15,7^\circ$  (Matthiessen); durch Zusammenschmelzen bereitetes verändert sich nicht (Schumann l. c.); über Vol.-Änderungen beim Erwärmen und Abkühlen dieses Amalgams vergl. Schumann. 4.  $\text{HgPb}_2$  entsteht durch mässigen Druck auf ein durch Zusammenschmelzen bereitetes, flüss. Amalgam als feste, glänzende, sehr brüchige Masse vom SG. 12,11 (Joule l. c.), 11,979 bis  $15,9^\circ$  (Matthiessen). 5.  $\text{HgPb}_3$  entsteht durch Erhitzen eines Hg-reichen Amalgams im Hg-Dampfe (de Souza, B. 1876. 1050). Das SG. des aus 1 Vol. Pb auf 2 Vol. Hg dargestellten Amalgams ist 12,8648, auf 3 Vol. Hg 13,0397, auf 4 Vol. Hg 13,1581 (Kupffer); das feste Amalgam von 3 Thln. Hg und 2 Thln. Pb wird durch Zusatz von Hg körnig, breiartig, bei mehr Hg flüss. (von Bonsdorff), beide geben beim Schütteln mit Luft ein schwarzes Pulver von viel unverändertem Amalgam mit  $\text{Pb}_3\text{O}$  (Berzelius). Ueber heberartige Aufsaugung von Hg durch Pb vergl. Henry (P. A. 52. 187); über Aufsteigen von Hg in einem senkrechten Pb-Stab vergl. Horsford (Sill. [2] 13. 305); über das Leitungsvermögen für den Strom vergl. Weber (P. A. [2] 31. 243). Bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt verhältnissmässig reichliche Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Traube, B. 1885. 1877).

**Mit Pb und Sb.** Wetterstädt's Marinemetall zum Beschlagen der Schiffe hat bei 1,3 % Hg, 4,3 % Sb, Rest Pb das SG. 11,204; bei 0,75 % Hg und etwas mehr Sb, als die andre Probe, SG. 11,053 (Jordan, J. pr. 10. 439).

**Mit Pb und Bi.** Beim Zusammenreiben von gepulvertem Bleiamalgam und Bi entsteht ein flüss. Amalgam (Davy); dabei sinkt die T. um 22° (Orioli, N. Collez. di Op. scient. 1823. 104; Ferussac, Bl. des scienc. math., phys. et chim. 1825. 117); beim Mischen von 204 Thln. Bleiamalgam, aus 101 Hg und 103 Pb, mit 172 Thln. Wismut amalgam, aus 101 Hg und 71 Bi, sinkt die T. von +20° auf -1°, auf Zusatz weiterer 202 Thle. Hg auf -8° (Döbereiner, Schw. 42. 182).

**Mit Pb und Sn.** Eine Stange von Pb + Sn wird beim Eintauchen in Hg von diesem durchdrungen, am unteren Ende angefressen, an der Oberfläche des Hg bedeckt sie sich mit sechsseitigen Tafeln (Daniell).

**Mit Pb, Bi und Sn.** Bei Vermischen von 1616 Thln. Hg mit 207 Thln. geraspelttem Pb, 284 Thln. gepulvertem Bi und 118 Thln. geraspelttem Sn bei 17,5° tritt T.-Erniedrigung bis -10° ein (Döbereiner l. c.; Phipson, Bl. [2] 5. 443). Rose's leichtflüss. Metall schmilzt nach Zusatz von 0,06 Thln. Hg weit unter 100°. Das zum Injectiren anatomischer Präparate dienende, silberweisse Amalgam von 100 Hg, 310 Pb, 497 Bi und 177 Sn ist bei gewöhnlicher T. fest, erweicht bei 67,5°, schmilzt bei 77,5°, erstarrt wieder bei 60° (Göbel, Schw. 48. 486); das Gemisch, um Glaskugeln innen mit einem Spiegelbelag zu versehen, besteht aus 10 Thln. Hg, 1 Thl. Pb, 2 Thln. Bi und 1 Thl. Sn, erhärtet nach einiger Zeit; als Amalgam für Elektrisirmaschinen dient das Gemisch von 7 bis 8 Thln. Hg, 5 Thln. Pb, 8 Thln. Bi und 3 Thln. Sn (Brame, J. 1853. 260).

**Mit Cu.** Bildung. Durch Zusammenreiben von durch Reduktion mit H, Zn oder Fe dargestelltem Cu mit dem dreifachen Gewicht Hg unter Zusatz von einigen Tropfen  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (Berzelius) und dann von heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Pettenkofer, D. 109. 444); auch durch Zusammenreiben von dem aus 293 Thln.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gefällten Cu mit dem aus 100 Thln. Hg bereiteten  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  unter  $\text{H}_2\text{O}$  von 60 bis 70° (Pettenkofer l. c.); durch Einstellen eines Stückes Fe-Blech in mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. überschichtetes Hg und tüchtiges Auswaschen des gebildeten Amalgams erst mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dann Reinigen durch Verdünnen mit Hg, Schütteln mit gestossenem Zucker und Filtriren; das so erhaltene butterweiche, silberweisse Amalgam bleibt lange gerieben plastisch, erhärtet in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem durch Pressen durch Leder mehr oder weniger Hg entfernt wird (Schumann l. c.).

Hellroth (Pettenkofer l. c.), silberweiss (Schumann), sehr kohärent und fest, härter als Bein, von feinkörnig-krystallin. Gefüge, grau angelaufen (Pettenkofer); härter als Bein, überzieht sich an der Oberfläche mit einer grünlichgrauen Schicht ohne Metallglanz (Schumann); auf weniger als 100° erw. schwillt es auf, schwitzt Hg-Tropfen aus, die beim Erkalten wieder verschwinden (Petten-



kofer); beim Waschen in der Wärme treten die Hg-Tropfen öfter unter heftigem Knalle hervor (Schumann); das erw. Amalgam wird durch Reiben im Mörser sehr plastisch, wird nach 10 bis 12 Stunden wieder fest ohne Aenderung des Vol., wird von heissem  $H_2O$ , verd. Säuren und Alkalien, Alk. und Ae. nicht angegriffen (Pettenkofer). Dient zum Plombiren der Zähne. Ein ähnliches Amalgam entsteht beim Zusammenreiben von Hg, Cu-Pulver und konz.  $H_2SO_4$  (Gersheim, J. 1857. 620); ein aus 20 bis 30 Thln. Cu und 79 Thln. Hg so dargestelltes, ziemlich festes, in der Wärme plastisches Amalgam nimmt Glanz und Politur wie Au an (Monit. scient. [3] 7. 312).

**HgCu** entsteht durch Elektrolyse von  $CuSO_4$  mit Hg als —Pol (Grove, Phil. Mag. 15. 83; Joule, Soc. [2] 1. 378; Schumann l. c.) in weissen, verästelten Kryst., die kurze Zeit einem mässigen Drucke ausgesetzt ungefähr der angegebenen Formel entsprechen. SG. 12,655 (Schumann). Ueber Vol.-Aenderungen beim Erwärmen und Abkühlen des sehr rasch erstarrenden Amalgams vergl. Schumann (l. c.).

Ein in wohlausgebildeten, rhombischen Prismen kryst. Amalgam wurde zufällig bei mehrjähriger Einwirkung von Cu-Blech auf  $Hg_2Cl_2$  unter  $H_2O$  erhalten (Becquerel, C. r. 56. 237). Natriumamalgam bildet unter  $CuSO_4$ -Lsg. ein Kupferamalgam (Klauer l. c.; Schumann); unter  $CuSO_4$  und  $NH_4Cl$ -Lsg. ein voluminöses, goldgelbes bis röthliches, wenig beständiges Kupferammoniumamalgam (Böttger); Zinkamalgam bildet in mit  $NH_3$  übersättigter  $CuSO_4$ -Lsg. weisses Kupferamalgam (Damour, A. Min. [3] 15. 41); durch Erhitzen im S-Dampfe bildet sich  $HgCu_{16}$ , im Hg- und Diphenyl-Dampfe  $HgCu_{11}$  (de Souza, B. 1876. 1050). Die Darstellung von Kupferamalgam aus Hg, NaCl und Grünspahn (Lewis; Boyle) gelingt nicht (Schumann).

**Mit Ag.** Vorkommen. Natürlich als Amalgam  $Hg_3Ag_2$  (Cordier, J. Min. 12. 1; Heyer, Cr. A. 2. 90), auch  $HgAg$  (Klaproth, Beitr. 1. 182) und nach anderen Verhältnissen (Domeyko, A. Min. [6] 2. 123, 453); kryst. regulär; silberweiss, spröde, vom SG. 10,5 bis 14; als Arquerit  $HgAg_{12}$  silberweiss, duktil, gleichfalls regulär, SG. 10,8. Analysen bei Domeyko und Berthier (C. r. 14. 567); nach Flight (Phil. Mag. [5] 9. 146) schwankt die Zusammensetzung des in Kongsberg gefundenen zwischen  $HgAg_6$  und  $HgAg_{24}$ .

**Bildung.** Beim Erhitzen von Ag in Hg bis zum Sied. des letzteren bilden sich zarte Nadeln eines Amalgams (Daniell), rascher beim Eintragen von rothglühendem Ag in Hg. Bei der Reduktion von  $AgNO_3$ -Lsg. mit Hg als krystallin. Körper, Silberbaum, Arbor Dianae; bei zu viel Hg ist das Amalgam flüss.; etwas freie Säure befördert die Bildung, die Lsg. darf nicht konz. sein. Aus Natriumamalgam und  $AgNO_3$ -Lsg. (Klaproth, Berzelius; Böttger). Bei der Elektrolyse von  $AgNO_3$ -Lsg. mit Hg als —Pol (vergl. auch Schumann).

**Zusammensetzung** äusserst schwankend:  $HgAg_1$  aus  $AgNO_3$ -Lsg. und Hg, lange, vierseitige, glänzende Säulen, weich, leicht zu pulvern (Hünefeld, Schw. 61. 125).  $Hg_{21}Ag_{10}$  ein Silberbaum nach Dehne (Cr. J. 1. 54).  $Hg_4Ag_2$ ,  $Hg_3Ag_5$ ,  $Hg_4Ag_3$  und  $Hg_2Ag_2$  aus

$\text{AgNO}_3$ -Lsg. und Hg (Crookewitt, J. 1847/48. 393).  $\text{Hg}_3\text{Ag}_2$  durch Filtr. von 10 kg Ag-haltigem Hg nach 37jährigem Stehen durch Gensleder (Dumas, C. r. 69. 759). Durch Einwirkung von Hg auf kalte  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. wurden Amalgame erhalten mit 105,2 bis 230,4 Ag auf 200 Hg und vom SG. 14,68 bis 13,25; auf heisse  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. solche mit 212,8 Ag, SG. 12,49, und mit 311,6 Ag, SG. 12,34; durch Elektrolyse ein solches mit 586,6 Ag, SG. 12,54; ferner Kryst., die sich auf dem letzten abgesetzt hatten, mit 5228 Ag auf 200 Hg, SG. 11,42 (Joule l. c.). Die durch direkte Vereinigung in der Kälte oder aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. dargestellten Amalgame bilden lange, glänzende Säulen; durch Erhitzen dargestelltes ist silberweiss, körnig, zwischen den Fingern knirschend; durch Erhitzen im S-Dampfe hinterbleibt  $\text{HgAg}_{13}$ , im Hg-Dampfe  $\text{HgAg}_{11}$ , im Diphenyldampfe  $\text{HgAg}_4$  (de Souza, B. 1876. 1050); in Glühhitze entweicht Hg; doch kann selbst beim S. des Ag etwas Hg zurückgehalten werden (Gay-Lussac, A. ch. 58. 218).

v. Sommaruga.





## Alphabetisches Sachregister.

- Abstrich 745.  
 Abzug 745.  
 Acetylencaesium 325.  
 Acetylenkalium 89.  
 Acetylenstrontium 346.  
 Acetylenstrontium 188.  
 Adamin 455.  
 Aguilarit 744.  
 Aikinit 682.  
 Akanthit 794.  
 Alabaster 313.  
 Albit 110.  
 Algodonit 724.  
 Alisonit 682.  
 Alkali 1.  
   — fixes 1.  
   — flüchtiges 1.  
 Alkalimetalle im Allgemeinen 291.  
 Alkali minerale 1.  
   — — fixum 188.  
   — vegetabile 1.  
   — — fixum 90.  
 Allomorphit 348. 373.  
 Alstonit 292. 348. 390.  
 Alunit 2.  
 Alvit 397.  
 Amalgam 744. 830. 941.  
 Amalgamation 747.  
 Amalgame 938.  
 Amblygonit 209.  
 Amianth 409.  
 Ammoniak, kohlen-saures, käufliches 284.  
 Ammoniaksoda 193.  
 Ammoniak-turbith 906.  
 Ammonium 249.  
 Ammoniumamalgam 936.  
 Ammoniumamidophosphat 277.  
 Ammoniumantimon-doppelsalze 279.  
 Ammoniumantimoniate 279.  
 Ammoniumarseniate 278.  
 Ammoniumarsenite 278.  
 Ammonium- $\beta$ -metaphosphat 277.  
 Ammoniumbijodat 261.  
 Ammoniumbikarbonat 282.  
 Ammoniumbromat 259.  
 Ammoniumbromid 258.  
 Ammoniumbromidammoniakverbindun-  
   gen 259.  
 Ammoniumchlorat 257.  
 Ammoniumchlorid 252.  
 Ammoniumchlorit 257.  
 Ammoniumcyanat 285.  
 Ammoniumcyanid 285.  
 Ammoniumdekametaphosphat 277.  
 Ammoniumdimesohyperjodat 261.  
 Ammoniumdimetaphosphat 277.  
 Ammoniumdithionat 270.  
 Ammoniumfluorid 261.  
 Ammoniumheptasulfid 265.  
 Ammoniumhydroxyd 252.  
 Ammoniumhypobromit 259.  
 Ammoniumhypochlorit 257.  
 Ammoniumhyperjodit 261.  
 Ammoniumhyponitrit 270.  
 Ammoniumhypophosphit 274.  
 Ammoniumhyposulfarsenit 278.  
 Ammoniumimid-sulfonat 273.  
 Ammoniumjodate 261.  
 Ammoniumjodid 260.  
 Ammoniumjodidammoniakverbindungen  
   260.  
 Ammoniumkarbamat 284.  
 Ammoniumkarbonat 280.  
 Ammoniummetahyperjodat 261.  
 Ammoniummetantimoniat 279.  
 Ammoniummetaphosphate 277.  
 Ammoniumnitrat 271.  
   — mit Ammoniak 273.  
 Ammoniumnitrate, saure 273.  
 Ammoniumnitrit 270.  
 Ammoniumoctosulfat 269.  
 Ammoniumorthophosphate 275.  
 Ammoniumpentametaphosphat 277.  
 Ammoniumpentasulfid 264.  
 Ammoniumperchlorat 257.  
 Ammoniumperjodate 261.

- Ammoniumpersulfat 269.  
 Ammoniumphosphate 275.  
 Ammoniumphosphat, zweifachsaures 276.  
 Ammoniumphosphit, neutrales 274.  
 — saures 274.  
 Ammoniumpyrophosphate 276.  
 Ammoniumpyrophosphornitrat 278.  
 Ammoniumpyrophosphortriaminat 278.  
 Ammoniumpyrosulfarsenit 278.  
 Ammoniumpyrosulfat 269.  
 Ammoniumpyrosulfit 266.  
 Ammoniumrhodanid 285.  
 Ammoniumsalze 251.  
 Ammoniumsesequikarbonat 282.  
 Ammoniumsiliciumfluorid 286.  
 Ammoniumsilikat 286.  
 Ammoniumstannat 287.  
 Ammoniumstannokarbonat 288.  
 Ammoniumsubphosphate 274.  
 Ammoniumsulfantimoniat 279.  
 Ammoniumsulfarseniat 278.  
 Ammoniumsulfarsenit 278.  
 Ammoniumsulfat 267.  
 — dreiviertelgesättigtes 268.  
 — halbgesättigtes 268.  
 — saures 268.  
 Ammoniumsulfhydrat 263.  
 Ammoniumsulfid 262.  
 Ammoniumsulfit 265.  
 — basisches 266.  
 — saures 266.  
 Ammoniumsulfocyanid 285.  
 Ammoniumsulfokarbonat 285.  
 Ammoniumsulfostannat 287.  
 Ammoniumtetrasulfid 264.  
 Ammoniumthioorthophosphate 276.  
 Ammoniumthiophosphite 274.  
 Ammoniumthiosulfat 269.  
 Ammoniumtribromid 259.  
 Ammoniumtrijodat 261.  
 Ammoniumtrijodid 260.  
 Ammoniumtrimetaphosphat 277.  
 Ammoniumtrithionat 270.  
 Ammonium und Wismuth 280.  
 Amphibol 409.  
 Analcim 110.  
 Anglesit 507. 550.  
 Anhydrit 292. 313.  
 Animikit 744.  
 Antigorit 452.  
 Antimonblei 580.  
 Antimonkupfer 727.  
 Antimonpentasulfidschwefelzink 481.  
 Antimonquecksilber 922.  
 Antimonsilber 819.  
 Antimonthallium 615.  
 Antimonzink 480.  
 Apatit 292. 321.  
 Aquamarin 397.  
 Aquila alba 845.  
 Aragonit 292. 325.  
 Arcanum duplicatum 56.  
 Argentit 794.  
 Arrhenit 397.  
 Arsenblei 565.  
 Arsencadmium 503.  
 Arsendisulfidschwefelzink 480.  
 Arsencadmiumtrisulfid 503.  
 Arsenkupfer 724.  
 Arsenmagnesium 442.  
 Arsenomelan 566.  
 Arsenpentasulfidschwefelzink 480.  
 Arsenquecksilber 920.  
 Arsen Silber 744.  
 Arsensiliciumzink 480.  
 Arsenhallium 614.  
 Arsentrisulfidschwefelzink 480.  
 Arsenzink 479.  
 Aerugo nobilis 644.  
 Asbest 409.  
 Aes cyprium 624.  
 Astrakanit 154. 426. 432.  
 Atakamit 625. 668. 669.  
 Aetzbaryt 349. 350.  
 Aetzkali 9.  
 Aetzkalk 294.  
 Aetznatron 116.  
 Aetzstein 9.  
 Aetzstrontian 330. 331.  
 Aetzsublimat 850.  
 Aurichalcit 455. 732.  
 Automolit 455.  
 Azurit 731.  
 Barot 348.  
 Baryt 349.  
 Barytapatit 348.  
 Baryterde 349.  
 Barytfeldspath 348.  
 Barytglimmer 348.  
 Barythydrat 350.  
 Barytocalcit 292. 348.  
 Barytocölestin 329. 341. 343. 373.  
 Barytsalpeter 348. 381.  
 Barytwasser 351.  
 Baryum 348.  
 Baryumamalgam 937.  
 Baryumantimoniat 390.  
 Baryumarseniat 388.  
 Baryumarsenit 388.  
 Baryumbikarbonat 392.  
 Baryumbromat 366.  
 Baryumbromid 364.  
 Baryumchlorat 363.  
 Baryumchlorid 355.  
 Baryumchlorit 363.  
 Baryumchlorobromid 365.  
 Baryumcyanid 393.  
 Baryumdimesohyperjodat 368.  
 Baryumdithionat 378.  
 Baryumfluorid 369.  
 Baryumfünftelperjodat 368.  
 Baryumhalbperjodat 368.  
 Baryumhexametaphosphat 388.  
 Baryumhydrosulfat 377.  
 Baryumhydroxyd 350.  
 Baryumhypobromit 365.  
 Baryumhypochlorit 362.



- Baryumhyponitrit 379.  
 Baryumhyponitrososulfat 379.  
 Baryumhypophosphat 384.  
 Baryumhypophosphit 382.  
 Baryumhyposulfat 378.  
 Baryumhyposulfat 377.  
 Baryumjodat 667.  
 Baryumjodid 366.  
 Baryumkaliumnitrit 380.  
 Baryumkaliumphosphat 386.  
 Baryumkarbonat 390.  
 — zweidrittelgesättigtes 392.  
 Baryummetahyperjodat 368.  
 Baryummetaphosphat 387.  
 Baryummonosulfid 369.  
 Baryummono- und -tetrasulfid 372.  
 Baryummonoxyd 349.  
 Baryumnatriumphosphat 386.  
 Baryumnitrat 380.  
 Baryumnitrit 380.  
 Baryumnitrososulfat 379.  
 Baryumorthohyperjodat 368.  
 Baryumorthophosphate 386.  
 Baryumoxychloride 362.  
 Baryumoxyd 349.  
 Baryumoxydhydrat 350.  
 Baryumpentasulfid 373.  
 Baryumpentathionat 379.  
 Baryumperbromat 366.  
 Baryumperbromide 365.  
 Baryumperchlorat 364.  
 Baryumperjodat, normales 368.  
 Baryumperjodate 368.  
 Baryumphosphat, drittelgesättigtes 385.  
 — einfachsaures 385.  
 — gesättigtes 386.  
 — mit Chlorbaryum 386.  
 — neutrales 386.  
 — normales 386.  
 — sekundäres 385.  
 — tertiäres 386.  
 — zweidrittelgesättigtes 385.  
 — zweifachsaures 385.  
 Baryumphosphit 383.  
 — gesättigtes 383.  
 — halbgesättigtes 383.  
 — normales 383.  
 Baryumphosphite, saure 384.  
 Baryumplumbat 577.  
 Baryumplumbit 577.  
 Baryumpyrophosphat 387.  
 Baryumpyrosulfarseniat 390.  
 Baryumpyrosulfat 377.  
 Baryumrhodanid 393.  
 Baryumsalze 353.  
 Baryumsilikat 393.  
 Baryumsulfantimoniat 390.  
 Baryumsulfarseniat 390.  
 Baryumsulfarseniatarsenit 389.  
 Baryumsulfarsenite 389.  
 Baryumsulfat 373.  
 — halbgesättigtes 377.  
 — saures 377.  
 Baryumsulfhydrat 371.  
 Baryumsulfid 373.  
 Baryumsuperoxyd 354.  
 Baryumsuperoxydhydrat 355.  
 Baryumtetrasulfid 372.  
 Baryumtetraphosphat 387.  
 Baryumtetrathionat 378.  
 Baryumthiosulfat 377.  
 Baryumtrimesohyperjodat 368.  
 Baryumtrisulfid 372.  
 Baryumtrithionat 378.  
 Baryumzweifünftelperjodat 368.  
 Bathmetall 742.  
 Bayldonit 727.  
 Bechilith 292.  
 Bergblau, Payen's künstliches 657.  
 Belugensteine 320.  
 Beryll 397.  
 Beryllerde 399.  
 Beryllerdehydrat 401.  
 Beryllium 397.  
 Berylliumammoniumfluorid 403.  
 Berylliumammoniumkarbonat 407.  
 Berylliumammoniumorthophosphat 406.  
 Berylliumammoniumsulfat 405.  
 Berylliumbromat 402.  
 Berylliumbromid 402.  
 Berylliumchlorat 402.  
 Berylliumchlorid 401.  
 Berylliumchloride, basische 401.  
 Berylliumchloridzinnchlorid 408.  
 Berylliumdithionat 404.  
 Berylliumferrocyanid 407.  
 Berylliumfluorid 403.  
 Berylliumhydroxyde 401.  
 Berylliumhypophosphit 406.  
 Berylliumjodat 402.  
 Berylliumjodid 402.  
 Berylliumkaliumkarbonat 407.  
 Berylliumkaliumsulfat 405.  
 — saures 405.  
 Berylliumkarbonat 407.  
 Berylliumkarbonate, basische 407.  
 Berylliumnatriumammoniumphosphat 406.  
 Berylliumnatriumfluorid 403.  
 Berylliumnatriumpyrophosphat 406.  
 Berylliumnatriumsilikate 407.  
 Berylliumnatriumsulfat 405.  
 Berylliumnitrat 405.  
 Berylliumnitrate, basische 405.  
 Berylliumorthophosphate 406.  
 Berylliumorthosilikat 407.  
 Berylliumoxybromid 402.  
 Berylliumoxychlorid 401.  
 Berylliumoxyd 399.  
 Berylliumoxyjodid 402.  
 Berylliumperchlorat 402.  
 Berylliumperjodate 402.  
 Berylliumphosphate 406.  
 Berylliumphosphatnitrat 406.  
 Berylliumphosphid 406.  
 Berylliumphosphit 406.  
 Berylliumpyrophosphat 406.  
 Berylliumsalze 398.

- Berylliumsulfat 404.  
 Berylliumsulfate, basische 404.  
 Berylliumsulfid 403.  
 Berylliumsulfat 403.  
 Berylliumsulfite, basische 404.  
 Beryllium und Wasserstoff 399.  
 Berylliumwismuthjodid 407.  
 Berzeliit 292. 410.  
 Bidery-Metall 743.  
 Binnit 681.  
 Bittererde 409. 414.  
 Bittersalz 409. 428.  
 Bitterspath 443. 446.  
 Blanc fixe 377.  
 Blei 506.  
 Bleialkalisilikat 574.  
 Bleiamalgam 939.  
 Blei-Antimon 580.  
 Bleiantimonamalgam 940.  
 Blei-Antimon-Wismuth-Zinn 584.  
 Blei-Antimon-Zinn 583.  
 Bleiarsenide 565.  
 Bleibromat 539.  
 Bleibromid 537.  
 Bleibromidbromwasserstoff 538.  
 Bleibromiddoppelsalze 538.  
 Blei-Cadmium 586.  
 Blei-Calcium 585.  
 Bleichlorat 536.  
 Bleichlorid 528.  
 Bleichloriddoppelsalze 533.  
 Bleichloride, basische 531.  
 Bleichlorit 536.  
 Bleichlorobromid 538.  
 Bleichlorocyanid 573.  
 Bleicyanat 573.  
 Bleicyanid 572. 574.  
 — basisches 573.  
 Bleicyanurat 573.  
 Bleidiamidopyrophosphat 564.  
 Bleidimetaphosphat 563.  
 Bleidimetaphosphatammoniumdimeta-  
 phosphat 564.  
 Bleidithionat 554.  
 Bleifluorid 545.  
 Bleiglanz 506. 546.  
 Bleiglas 574.  
 Bleiglätte 520.  
 Bleihydrosulfat 553.  
 Bleihydroxyde 524.  
 Bleihyperbromid 538.  
 Bleihyperchlorid 534.  
 Bleihyperchloriddoppelsalze 535.  
 Bleihyperfluoridkaliumfluorid 545.  
 Bleihyperjodid 544.  
 Bleihyperoxyd 525.  
 Bleihypophosphit 561.  
 Bleimidodisulfonat 555.  
 Bleijodat 544.  
 Bleijodid 540.  
 Bleijodiddoppelsalze 542.  
 Bleijodide, basische 541.  
 — blaue 541.  
 Blei-Kalium 585.  
 Bleikaliumnitrosnitrat 560.  
 Bleikarbonat 567.  
 — basisches 569.  
 — saures 569.  
 Bleilegirungen 58.  
 Blei-Magnesium 585.  
 Bleimetaantimoniat 566.  
 Bleimetaarsenit 565.  
 Bleimetaphosphate 563.  
 Bleimetasulfarsenit 566.  
 Blei-Natrium 585.  
 Bleinitrat 556.  
 Bleinitrate, basische 558.  
 Bleinitrite 555.  
 Bleinitrosnitrate 559.  
 Bleiorthoantimoniat 566.  
 Bleiorthoarseniate 565.  
 Bleiorthoarsenit 565.  
 Bleiorthophosphat 562.  
 Bleiorthosulfantimoniat 567.  
 Bleioxychloride 531.  
 Bleioxyd 520.  
 Bleioxydbaryt 577.  
 Bleioxybromide 538.  
 Bleioxydkali 575.  
 Bleioxydkalk 576.  
 Bleioxydnatron 576.  
 Bleioxydjodide 541.  
 Bleiperchlorat 536.  
 Bleiperjodat 545.  
 Bleipersulfat 554.  
 Bleiphosphaminat 564.  
 Bleiphosphate 562.  
 Bleiphosphid 561.  
 Bleiphosphit 561.  
 Bleipyroarseniat 566.  
 Bleipyroarsenit 565.  
 Bleipyrophosphate 563.  
 Bleipyrosulfarsenit 566.  
 Bleipyrosulfat 554.  
 Bleirhodanid 573.  
 Bleisalze 519.  
 Bleisesquioxid 577.  
 Bleisilikat 574.  
 Bleisuboxyd 519.  
 Bleisulfantimonite 567.  
 Bleisulfat 550.  
 — basisches 553.  
 — saures 553.  
 Bleisulfid 546.  
 Bleisulfat 550.  
 Bleisulfocyanid 573.  
 — basisches 573.  
 Bleisulfophosphat 564.  
 Bleisuperchlorid 534.  
 Bleisuperoxyd 525.  
 Bleisuperoxydhydrat 528.  
 Bleitetraphosphorpentazotat 564.  
 Bleitetraethionat 554.  
 Bleithiosulfat 549.  
 Bleitriamidopyrophosphat 564.  
 Bleitrimetaphosphat 564.  
 Bleitrititionat 554.  
 Blei und Zinn 575.



- Blei und Zirkon 575.  
 Blei, untersalpetersaures 560.  
 Bleivitriol 550.  
 Bleiweiss 569.  
 Blei-Wismuth 58.  
 Bleiwismuthamalgam 940.  
 Blei-Wismuth-Cadmium 586.  
 Blei-Wismuth-Zinn 584.  
 Bleiwismuthzinnamealgam 940.  
 Blei-Wismuth-Zinn-Cadmium 586.  
 Blei-Zinn 585.  
 Blei-Zinn 581.  
 Bleizinnamalgam 940.  
 Blei-Zinn-Cadmium 586.  
 Blei-Zinn-Zinn 585.  
 Blicksilber 745.  
 Blödit 110. 154. 410. 432.  
 Bologneser Stein 370. 373.  
 Bononischer Stein 370.  
 Boracit 410.  
 Borax 110.  
 Borocalcit 292.  
 Boronatrocalcit 110. 292.  
 Boulangerit 567.  
 Bourmonit 625. 682.  
 Braunbleierz 562.  
 Braunschweiger Grün 668.  
 Brechen der Salpeterlauge 72.  
 Bremerblau 657.  
 Brewsterit 329. 349. 393.  
 Brochantit 625. 701.  
 Brogniartit 796.  
 Bromammonium 258.  
 Brombaryum 364.  
 Bromberyllium 402.  
 Bromblei 537.  
 Bromcadmium 494.  
 Bromcadmiumammoniak 495.  
 Bromcadmiumammonium 495.  
 Bromcadmiumbaryum 495.  
 Bromcadmiumkalium 495.  
 Bromcadmiumnatrium 495.  
 Bromcalcium 306.  
 Bromcäsium 244.  
 Bromkalium 28.  
 Bromkupfer 672. 673.  
 Bromlithium 217.  
 Brommagnesium 421.  
 Brommagnesiumbromkalium 421.  
 Bromnatrium 135.  
 Bromquecksilber 863.  
 Bromrubidium 235.  
 Bromsilber 744. 781.  
 Bromstrontium 337.  
 Bromthallium 601.  
 Bromzinn 464.  
 Bromzinnammonium 464.  
 Bronze 739.  
 Brucit 409. 415.  
 Brushit 292.  
 Buchner's Krystalle 312.  
 Buntkupfererz 625.  
 Buratit 455.  
 Butyrum Zinci 461.  
 Cadmium 490.  
 Cadmiumamalgam 939.  
 Cadmiumammoniumbromid 495.  
 Cadmiumammoniumchlorid 492.  
 Cadmiumammoniumfluorid 497.  
 Cadmiumammoniumjodid 496.  
 Cadmiumammoniumphosphat 502.  
 Cadmiumammoniumsulfat 499.  
 Cadmiumammoniumsulfid 498.  
 Cadmiumantimonpentasulfid 503.  
 Cadmiumarseniat 503.  
 Cadmiumarsenpentasulfid 503.  
 Cadmiumarsenür 503.  
 Cadmiumbaryumbromid 495.  
 Cadmiumbaryumchlorid 493.  
 Cadmiumbaryumcyanid 504.  
 Cadmiumbaryumjodid 496.  
 Cadmiumbromat 495.  
 Cadmiumbromatammoniak 495.  
 Cadmiumbromid 494.  
 Cadmiumbromidammoniak 495.  
 Cadmiumcalciumchlorid 493.  
 Cadmiumcalciumhypophosphit 502.  
 Cadmiumchlorat 494.  
 Cadmiumchlorid 491.  
 Cadmiumchloridammoniak 492.  
 Cadmiumchlorosulfür 494.  
 Cadmiumcyanid 504.  
 Cadmiumdihyperjodat 497.  
 Cadmiumdimesohyperjodat 497.  
 Cadmiumdithionat 498.  
 Cadmiumdithionatammoniak 498.  
 Cadmiumferricyanid 504.  
 Cadmiumferrocyanid 504.  
 Cadmiumfluorid 497.  
 Cadmiumhydrosilikat 504.  
 Cadmiumhydroxyd 491.  
 Cadmiumhypophosphit 502.  
 Cadmiumjodat 496.  
 Cadmiumjodatammoniak 496.  
 Cadmiumjodid 495.  
 Cadmiumjodidammoniak 496.  
 Cadmiumkaliumarseniat 503.  
 Cadmiumkaliumbromid 495.  
 Cadmiumkaliumchlorid 492.  
 Cadmiumkaliumcyanid 504.  
 Cadmiumkaliumjodid 496.  
 Cadmiumkaliumnitrit 500.  
 Cadmiumkaliumoxyd 505.  
 Cadmiumkaliumsulfat 499.  
 Cadmiumkarbonat 503.  
 Cadmiummagnesiumchlorid 493.  
 Cadmiummagnesiumsulfat 500.  
 Cadmiummesohyperjodat 497.  
 Cadmiummetahyperjodat 497.  
 Cadmiummetaphosphat 502.  
 Cadmiumnatriumarseniat 503.  
 Cadmiumnatriumbromid 495.  
 Cadmiumnatriumchlorid 492.  
 Cadmiumnatriumjodid 496.  
 Cadmiumnatriumoxyd 505.  
 Cadmiumnatriumsulfat 499.  
 Cadmiumnitratammoniak 501.  
 Cadmiumnitrid 500.

- Cadmiumnitrit 500.  
 Cadmiumorthophosphat 502.  
 Cadmiumoxybromid 495.  
 Cadmiumoxychlorid 494.  
 Cadmiumoxyd 490.  
 Cadmiumoxydammoniak 505.  
 Cadmiumoxydhydrat 491.  
 Cadmiumpentasulfid 498.  
 Cadmiumperchlorat 494.  
 Cadmiumperjodat 497.  
 Cadmiumperoxyd 491.  
 Cadmiumphosphate 502.  
 Cadmiumphosphid 501.  
 Cadmiumphosphit 502.  
 Cadmiumpyrophosphat 502.  
 Cadmiumrhodanid 504.  
 Cadmiumsilicofluorid 504.  
 Cadmiumstrontiumchlorid 493.  
 Cadmiumstrontiumjodid 496.  
 Cadmiumsubhydroxyd 490.  
 Cadmiumsuboxyd 490.  
 Cadmiumsulfantimoniat 503.  
 Cadmiumsulfarseniat 503.  
 Cadmiumsulfarsenit 503.  
 Cadmiumsulfat 499.  
 Cadmiumsulfatammoniak 500.  
 Cadmiumsulfid 497.  
 Cadmiumsulfit 498.  
 Cadmiumsulfitammoniak 498.  
 Cadmiumsulfocyanid 504.  
 Cadmiumsulfokarbonat 500.  
 Cadmiumtetrathionat 499.  
 Cadmiumthiophosphat 502.  
 Cadmium-Wismuth 505.  
 Cadmium-Wismuth-Zinn 505.  
 Cadmium-Zinn 505.  
 Cadmiumzinnamalgame 939.  
 Cadmiumzinnfluorid 505.  
 Cadmiumzirkoniumfluorid 504.  
 Calamin 484.  
 Calciostrontianit 292. 329.  
 Calcit 292.  
 Calcium 292.  
 Calciumamalgame 936.  
 Calciumammoniumsulfat 316.  
 Calciumantimoniat 325.  
 Calciumarseniat 324.  
 — saures 324.  
 Calciumarsenit 324.  
 Calciumbisulfid 313.  
 Calciumbromat 307.  
 Calciumbromid 306.  
 Calciumchlorat 306.  
 Calciumchlorid 297.  
 — basisches 302.  
 Calciumchlorosilikat 328.  
 Calciumcyanid 327.  
 Calciumdihydrosulfat 316.  
 Calciumdimesohyperjodat 308.  
 Calciumdithionat 317.  
 Calciumfluorid 308.  
 Calciumfluosilikat 328.  
 Calciumhexahydrosulfat 316.  
 Calciumhexametaphosphat 324.  
 Calciumhydroxyd 295.  
 Calciumhydroxyhydrosulfid 311.  
 Calciumhyperjodat, basisches 308.  
 — normales 308.  
 Calciumhypochlorit 303.  
 Calciumhypophosphat 320.  
 Calciumhypophosphit 319.  
 Calciumhyposulfat 317.  
 Calciumhyposulfid 317.  
 Calciumjodat 308.  
 Calciumjodid 307.  
 Calciumkaliumsulfat 316.  
 Calciumkarbonat 325.  
 Calciummetaphosphat, normales 323.  
 Calciummetasilikat 327.  
 Calciummonometaphosphat 323.  
 Calciummonosulfid 309.  
 Calciummonoxyd 294.  
 Calciumnatriumsulfat 316.  
 Calciumnitrat 317.  
 Calciumnitrit 317.  
 Calciumorthophosphate 320.  
 Calciumorthosilikat 327.  
 Calciumoxyd 294.  
 Calciumoxychlorid 303.  
 Calciumoxydhydrat 295.  
 Calciumoxyjodid 308.  
 Calciumoxysulfide 311.  
 Calciumoxytetrasulfid 312.  
 Calciumpentasulfid 311.  
 Calciumperchlorat 306.  
 Calciumphosphat, basisches 323.  
 — eindrittelgesättigtes 320.  
 — einfachsaures 320.  
 — neutrales 321.  
 — normales 321.  
 — sekundäres 320.  
 — zweidrittelgesättigtes 320.  
 — zweifachsaures 320.  
 Calciumphosphit, normales 319.  
 — saures 319.  
 Calciumphosphoret 318.  
 Calciumplumbat 576.  
 Calciumplumbit 576.  
 Calciumpyroarseniat 324.  
 Calciumpyrophosphat, normales 323.  
 — saures 323.  
 Calciumsalze 296.  
 Calciumsilicchlorid 328.  
 Calciumsilicofluorid 328.  
 Calciumsilicophosphate 328.  
 Calciumsilicostannat 328.  
 Calciumsilikate 327.  
 Calciumstannat 328.  
 Calciumsulfarsenite 324.  
 Calciumsulfhydrat 310.  
 Calciumsulfat 313.  
 Calciumsulfid 312.  
 — basisches 313.  
 — saures 313.  
 Calciumsuperoxyd 297.  
 Calciumtetraphosphat 323.  
 Calciumtetrasulfid 311.  
 Calciumthiosulfat 317.



- Caledonit 732.  
 Caliche 168.  
 Calx plumbi aerata 569.  
 — — dulcis 556.  
 Cantonit 682.  
 Carnallit 2. 16. 229. 409. 416. 418.  
 Cäsium 241.  
 Cäsiumalaun 246.  
 Cäsiumborat 248.  
 Cäsiumborfluorid 248.  
 Cäsiumbromid 244.  
 Cäsiumchlorid 242.  
 Cäsiumhydroxyd 242.  
 Cäsiumjodate 246.  
 Cäsiumjodid 245.  
 Cäsiumkarbonat 247.  
 — saures 247.  
 Cäsiumnitrat 247.  
 Cäsiumoctosulfat 247.  
 Cäsiumpentabromid 245.  
 Cäsiumpentajodid 246.  
 Cäsiumplatinchlorid 244.  
 Cäsiumsalze 242.  
 Cäsiumsiliciumfluorid 247.  
 Cäsiumsilicowolframat 248.  
 Cäsiumsulfat 246.  
 — saures 247.  
 Castor 241.  
 Cementwasser 631.  
 Cerbolit 432.  
 Cerussit 507. 567.  
 Chalkanthit 696.  
 Chalkophyllit 727.  
 Chalkos 624.  
 Chalkostibit 681.  
 Chilenit 820.  
 Chilisalpeter 168.  
 Chiviatis 682.  
 Chlorammonium 252.  
 Chlorbaryum 355.  
 Chlorberyllium 401.  
 Chlorblei 528.  
 Chloreadmium 491.  
 Chloreadmiumammoniak 492.  
 Chloreadmiumammonium 492.  
 Chloreadmiumbaryum 493.  
 Chloreadmiumcalcium 493.  
 Chloreadmiumkalium 492.  
 Chloreadmiummagnesium 493.  
 Chloreadmiumnatrium 492.  
 Chloreadmiumschwefelcadmium 494.  
 Chloreadmiumstrontium 493.  
 Chlorealcium 297.  
 Chlorcäsium 242.  
 Chlorjodammoniumchlorid 256.  
 Chlorkalium 16.  
 Chlorkaliumzinnoxydalkali 108.  
 Chloralkali 303.  
 Chlorkupfer 660. 664.  
 Chlorlithion 216.  
 Chlorlithium 215.  
 Chlormagnesium 416.  
 Chlormagnesiumchlorammonium 419.  
 Chlormagnesiumchlorcalcium 419.  
 Chlormagnesiumchlorkalium 418.  
 Chlormagnesiumchlornatrium 418.  
 Chlornatrium 122.  
 Chlorocalcit 292.  
 Chlorquecksilber 844. 850.  
 Chlorrubidium 234.  
 Chlorsilber 775.  
 Chlorstrontium 333.  
 Chlorthallium 597. 599.  
 Chlorwasserstoffheptammoniak 256.  
 Chlorwasserstofftetrammoniak 256.  
 Chlorzink 461.  
 Chlorzinkammoniak 462.  
 Chlorzinkammonium 462.  
 Chlorzinkkalium 462.  
 Chlorzinknatrium 462.  
 Chlorzinmmagnesium 418.  
 Chromthalliumalaun 610.  
 Chrysoberyll 397.  
 Chrysolithe 451.  
 Cineres clavellati 92.  
 Coccinat 830. 868.  
 Colemanit 292.  
 Cölestin 329. 341.  
 Cornwallit 726.  
 Costra 168.  
 Cotunnit 528.  
 Covellit 682.  
 Crookesit 587.  
 Crystalli Dianae 806.  
 Cuprammonium 706.  
 Cuprammoniumsalze 708.  
 Cupriamidopyrophosphat 723.  
 Cupriammonium 708.  
 Cupriammoniumarseniat 727.  
 Cupriammoniumkarbonat 732.  
 Cupriammoniumnitrat 716.  
 Cupriammoniumnitrit 714.  
 Cupriammoniumorthophosphat 722.  
 Cupriammoniumpyrantimoniat 729.  
 Cupriammoniumpyrophosphat 722.  
 Cupriammoniumsilikat 737.  
 Cupriarseniat, neutrales 726.  
 Cupriarseniate, basische 726.  
 — saure 725.  
 Cupriarsenit 725.  
 Cupribleiarseniat 727.  
 Cupribleikarbonatbleisulfat 732.  
 Cupricyanat 735.  
 Cupricyanurat 735.  
 Cupridiamidosulfophosphat 724.  
 Cupridimetaphosphat 723.  
 Cupridithionat 705.  
 Cuprihypophosphit 719.  
 Cuprikarbonat, Doppelsalze 731.  
 — neutrales 730.  
 — saures 729.  
 Cuprikarbonate, basische 730.  
 Cuprimetantimoniat 728.  
 Cuprinitrat 715.  
 — basisches 716.  
 Cuprinitrit 713.  
 — basisches 714.  
 Cupriorthophosphat, neutrales 720.

- Cupriorthophosphat, saures 720.  
 Cupriorthophosphate, basische 720.  
 Cupriphosphate 720.  
 Cupriphosphit 719.  
 Cupripyrophosphat, neutrales 722.  
 Cuprisalze 654.  
 Cuprisilikate 737.  
 Cupristannat 738.  
 Cuprisulfat 694.  
 Cuprisulfite 692.  
 Cuprit 648.  
 Cupritetrammonium 708.  
 Cupritetrathionat 705.  
 Cupritriamidopyrophosphat 723.  
 Cuprizinkkarbonat 732.  
 Cuproammonium 708.  
 Cuprocuprisulfite 692.  
 Cuprosalze 650.  
 Cuprostannat 738.  
 Cuprosulfid 689.  
 Cuprotetrammonium 708.  
 Cuprotetrathionat 705.  
 Cuprothiosulfat 687.  
 Cuprum gummatosum 660.  
 Cyanammonium 285.  
 Cyanbaryum 393.  
 Cyanblei 574.  
 Cyancadmium 504.  
 Cyancadmiumbaryum 504.  
 Cyancadmiumkalium 504.  
 Cyancalcium 327.  
 Cyankalium 99.  
 Cyankupfer 733.  
 Cyanmagnesium 450.  
 Cyannatrium 202.  
 Cyanochroit 703.  
 Cyanquecksilber 924.  
 Cyansilber 822.  
 Cyanstrontium 347.  
 Cyanzink 483.  
 Cyanzinkbaryum 483.  
 Cyanzinkkalium 483.  
 Cyanzinknatrium 483.  
 Cymophan 397.  
 Cyprium 624.  
 Dahllit 292.  
 Dalemingit 794.  
 D'Arcet's Metall 584.  
 Deltametall 742.  
 Diammoniumimidosulfonat 273.  
 Diammoniumsubphosphat 274.  
 Dibaryummetaphosphat 387.  
 Dibaryumphosphat 385.  
 Diadmiumperjodat 497.  
 Dicalciummetaphosphat 323.  
 Dicalciumphosphat 320.  
 Dicalciumphosphit 319.  
 Dicalciumpyrophosphat 323.  
 Digestivsalz 16.  
 Dihydrokarboxylsäure 89.  
 Dikaliumarseniat 84.  
 Dikaliumphosphat 80.  
 Dikaliumsubphosphat 79.  
 Dimagnesiumperjodat 422.  
 Dimercuriammoniumbromat 903.  
 Dimercuriammoniumbromid 903.  
 Dimercuriammoniumchlorid 899.  
 Dimercuriammoniumfluorid 906.  
 Dimercuriammoniumhydroxyde 897.  
 Dimercuriammoniumjodat 905.  
 Dimercuriammoniumjodid 904.  
 Dimercuriammoniumkarbonat 924.  
 Dimercuriammoniumnitrat 915.  
 Dimercuriammoniumoxyd 897.  
 Dimercuriammoniumphosphat 919.  
 Dimercuriammoniumsulfat 906.  
 Dimercuriammoniumsulfid 906.  
 Dimercuriammoniumverbindungen 896.  
 Dimercuriphosphoniumdoppelsalz 916.  
 Dinatriumammoniumhydroxyd 251.  
 Dinatriumarseniat 184.  
 Dinatriumimidosulfonat 172.  
 Dinatriumorthophosphat 176.  
 Dinatriumsubphosphat 174.  
 Dinatriumtetranatriumhexametaphosphat 183.  
 Dioptas 625.  
 Distrontiumperjodat 339.  
 Distrontiumphosphat 344.  
 Dithallomonohydroorthophosphat 613.  
 Dizinkphosphid 476.  
 Dizinkosulfarseniat 480.  
 Dolomit 292. 409. 443. 446.  
 Domeykit 625. 724.  
 Doppelspath, isländischer 325.  
 Dornstein 126.  
 Douglasit 2. 16.  
 Draco mitigatus 845.  
 Dreifach-Bromammonium 259.  
 Dreifach-Bromkalium 31.  
 Dreifach-Bromnatrium 137.  
 Dreifach-Jodammonium 260.  
 Dreifach-Jodkalium 40.  
 Dufrenoisit 566.  
 Dünstein 628.  
 Duranametall 743.  
 Dyskrasit 744. 819.  
 Eisenthalliumalaun 610.  
 Embolit 744. 784.  
 Emmonit 292. 329.  
 Emplektit 681.  
 Enargit 681.  
 Englisches Salz 428.  
 Enstatit 451.  
 Epidot 209.  
 Epsomsalz 409. 428.  
 Erdalkalien im Allgemeinen 394.  
 Erdmannit 397.  
 Erinit 625. 726.  
 Euchroit 625. 726.  
 Euklas 397.  
 Evigtokit 292.  
 Fahlerz 625.  
 Fasergyps 813.  
 Feinbrennen des Silbers 749.



- Ferricyanadmium 504.  
 Ferricyanzink 483.  
 Ferrocyanberyllium 407.  
 Ferrocyanthallium 618.  
 Ferrocyanzink 483.  
 Ferrocyanzinkammoniak 483.  
 Flintglas 574.  
 Flores Zinci 459.  
 Fluorammonium 261.  
 Fluorbaryum 369.  
 Fluorberyllium 403.  
 Fluorberylliumkalium 403.  
 Fluorblei 545.  
 Fluorbormagnesium 424.  
 Fluorcadmium 497.  
 Fluorcalcium 308.  
 Fluorchlorbaryum 369.  
 Fluorit 292.  
 Fluorkalium 46.  
 Fluorkupfer 677. 678.  
 Fluorlithium 219.  
 Fluormagnesium 423.  
 Fluornatrium 145.  
 Fluorquecksilber 877.  
 Fluorsilber 791.  
 Fluorsiliciumammonium 286.  
 Fluorsiliciumcadmium 504.  
 Fluorsiliciumsilber 826.  
 Fluorstrontium 339.  
 Fluorthallium 605.  
 Fluortitanblei 575.  
 Fluortitanzink 467.  
 Fluorwasserstofffluorammonium 262.  
 Fluorwasserstofffluorkalium 47.  
 Fluorwasserstofffluorlithium 219.  
 Fluorwasserstofffluornatrium 146.  
 Fluorwasserstofffluorzink 466.  
 Fluorzink 466.  
 Fluorzinkfluorbor 466.  
 Fluorzinkkalium 467.  
 Fluorzinnadmium 505.  
 Fluorzinnmagnesium 423.  
 Fluorzinnsilber 827.  
 Fluorzirkoniumcadmium 504.  
 Fluorzirkoniummagnesium 452.  
 Fluorzirkoniumzink 467.  
 Fluss, Mainzer 574.  
 — schwarzer 91.  
 — weisser 91.  
 Flussspath 292. 309.  
 Franklandit 292.  
 Franklinit 455.  
 Fraueneis 313.  
 Freieslebenit 796.  
 Frischblei 509.  
 Gadolinite 397.  
 Gahnit 455.  
 Galena 520.  
 Galenit 546.  
 Galitzenstein, weisser 471.  
 Galmei 454. 481.  
 Gaylussit 110. 292.  
 Gearksutit 292.  
 Gefriersalz 273.  
 Geokronit 567.  
 Giobertit 443.  
 Gypsum spathosum 373.  
 Glaserit 56.  
 Glasuren 574.  
 Glätte 745.  
 Glättefrischen 509.  
 Glauberit 110. 154. 292. 317.  
 Glaubersalz 156.  
 Glockenmetall 740.  
 Glycine 399.  
 Glycinium 397.  
 Glycium 397.  
 Goldglätte 520.  
 Goslarit 471.  
 Gradirwerk 126.  
 Greenockit 488. 497.  
 Grünbleierz 562.  
 Grünspan 644. 730.  
 Gyps 292. 313.  
 Gypsspath 313.  
 Gypsstein 313.  
 Haidingerit 292.  
 Halit 122.  
 Hanksit 199.  
 Harmotom 348. 393.  
 Hartbronze 740.  
 Haüy 110.  
 Hepar sulfuris alcalinum 54.  
 — — salinum 54.  
 Herde 745.  
 Herrengrundit 702.  
 Herschell's Krystalle 312.  
 Heulandit 329.  
 Hirschhornsalz 284.  
 Höllestein 810.  
 Hopeit 477.  
 Hornblei 528. 568.  
 Hörnesit 410.  
 Hornsilber 744. 775.  
 Huntolith 744.  
 Hyalophan 348. 393.  
 Hydrargyrit 841.  
 Hydrargyrum praecipitatum rubrum 841.  
 Hydroboracit 292. 410.  
 Hydrodolomit 447.  
 Hydrogeniumamalgam 838.  
 Hydrokarboxylsäure 89.  
 Hydromagnesit 448.  
 Hydromagnocalcit 447.  
 Hydrotalkit 410.  
 Hydroxylamin, orthophosphorsaures 290.  
 — salpetersaures 289.  
 — salzsaures 288.  
 — schwefelsaures 289.  
 Hydrozinkit 454.  
 Imidosulfosaure Ammoniumsalze 273.  
 Isoklas 292.  
 Isochwefelcyankalium 104.

- Jamesonit 567.  
 Jodammonium 260.  
 Jodammoniumjodid 260.  
 Jodbaryum 366.  
 Jodberyllium 402.  
 Jodblei 540.  
 Jodcadmium 495.  
 Jodcadmiumammoniak 496.  
 Jodcadmiumammonium 496.  
 Jodcadmiumbaryum 496.  
 Jodcadmiumkalium 496.  
 Jodcadmiumnatrium 496.  
 Jodcadmiumstrontium 496.  
 Jodcalcium 307.  
 Jodcaesium 245.  
 Jodcyankalium 102.  
 Jodkalium 33.  
 Jodkalk 308.  
 Jodkupfer 674. 676.  
 Jodlithium 217.  
 Jodmagnesium 421.  
 Jodnatrium 138.  
 Jodquecksilber 866. 868.  
 Jodrubidium 236.  
 Jodsilber 744. 785.  
 Jodstrontium 338.  
 Jodthallium 602. 603.  
 Jodwismuthbromzink 481.  
 Jodwismuthzink 481.  
 Jodzink 465.  
 Jodzinkbaryum 466.  
 Jodzinkkalium 465.  
 Jodzinknatrium 465.  
  
 Kainit 2. 56. 409. 426. 431.  
 Kali 8.  
 — halbüberjodsaures 45.  
 Kalihydrat 9.  
 Kalium 1.  
 Kaliumamalgam 933.  
 Kaliumamid 68.  
 Kaliumamidophosphat 83.  
 Kaliumammoniumdekametaphosphat 277.  
 Kaliumammoniummetaphosphate 277.  
 Kaliumammoniumpyrophosphat 277.  
 Kaliumammoniumsulfat 268.  
 Kaliumantimoniat, körniges 86.  
 — neutrales, gummiartiges 86.  
 — neutrales, wasserfreies 86.  
 — zerfließliches 86.  
 Kaliumantimoniate, saure 86.  
 Kaliumantimonit 85.  
 Kaliumarsenfluoride 85.  
 Kaliumarseniate 84.  
 Kaliumarsenit, neutrales 83.  
 — saures 83.  
 Kaliumberyllat 408.  
 Kaliumberylliumfluorid 403.  
 Kaliumbikarbonat 97.  
 Kaliumbisulfid 51.  
 Kaliumbromat 32.  
 Kaliumbromid 28.  
 Kaliumchlorat 22.  
 Kaliumchlorid 16.  
 Kaliumchlorit 22.  
 Kaliumchlorosulfat 63.  
 Kaliumcyanat 103.  
 Kaliumcyanid 99.  
 Kaliumdijodosulfat 64.  
 Kaliumdimesohyperjodat 45.  
 Kaliumdimetaphosphat 82.  
 Kaliumdisulfid 56.  
 Kaliumdithionat 66.  
 Kaliumfluorid 46.  
 Kaliumhydrat 9.  
 Kaliumhydrogenid 7.  
 Kaliumhydroxyd 9.  
 Kaliumhydrozinnfluorid 109.  
 Kaliumhypobromit 32.  
 Kaliumhypochlorit 22.  
 Kaliumhypoiodit 41.  
 Kaliumhyponitrit 69.  
 Kaliumhypophosphit 78.  
 Kaliumimidosulfonat 78.  
 Kaliumisocyanat 102.  
 Kaliumisosulfocyanat 104.  
 Kaliumjodat 41.  
 — einfachsaures 43.  
 — zweifachsaures 44.  
 Kaliumjodatkaliumchlorid, einfachsaures 44.  
 Kaliumjodatsulfat 63.  
 Kaliumjodechlorid 40.  
 Kaliumjodid 33.  
 Kaliumjodit 41.  
 Kaliumkarbonat 90.  
 Kaliumkarbonyl 89.  
 Kaliumkrokonat 89.  
 Kaliummesohyperjodat 45.  
 Kaliummetantimoniat, neutrales 86.  
 — saures 86.  
 Kaliummetahyperjodat 45.  
 Kaliummetaphosphate 82.  
 Kaliummetastaunat 107.  
 Kaliummonometaphosphat 82.  
 Kaliummonosulfid 48.  
 Kaliumnatriumamalgam 935.  
 Kaliumnatriumarseniat 185.  
 Kaliumnatriumkarbonat 199.  
 Kaliumnatriumorthophosphat 180.  
 Kaliumnatriumpyrophosphat 182.  
 Kaliumnitrat 71.  
 Kaliumnitrid 69.  
 Kaliumnitrit 69.  
 Kaliumnitrososulfat 71.  
 Kaliumoctosulfat 65.  
 Kaliumorthophosphate 80.  
 Kaliumoxyd 8.  
 Kalumpentasulfid 53.  
 Kalumpentathionat 67.  
 Kaliumperbromat 33.  
 Kaliumperchlorat 27.  
 Kaliumperjodat 45.  
 Kaliumpersulfat 65.  
 Kaliumphosphate 80.  
 Kaliumphosphit, einfachsaures 79.  
 — mehrfachsaures 79.  
 — neutrales 79.



- Kaliumplumbat 575.  
 Kaliumplumbit 575.  
 Kaliumpyroarsenit 84.  
 Kaliumpyrophosphaminat 83.  
 Kaliumpyrophosphat, neutrales 81.  
   — saures 81.  
 Kaliumpyrophosphit 79.  
 Kaliumpyrophosphornitrilat 83.  
 Kaliumpyrophosphortriaminat 83.  
 Kaliumpyrosulfat 64.  
   — saures (halbgesättigtes) 64.  
 Kaliumpyrosulfat 56.  
 Kaliumquadrantoxyd 8.  
 Kaliumquadratsulfat 63.  
 Kaliumrhodanid 103.  
 Kaliumrhodizonat 89.  
 Kaliumsalpeter 71.  
 Kaliumsalze 6.  
   — der Amidophosphorsäure 83.  
   — der Thiophosphorsäuren 82.  
   — der Wismuthsäure 88.  
 Kaliumsesquikarbonat 98.  
 Kaliumsilikate 104.  
 Kaliumsiliciumfluorid 105.  
 Kaliumstannat 107.  
 Kaliumstannokarbonat 108.  
 Kaliumstannosulfat 109.  
 Kaliumsubchlorid 16.  
 Kaliumsuboxyd 8.  
 Kaliumsubphosphate 79.  
 Kaliumsulfantimoniat 87.  
 Kaliumsulfantimonit 87.  
 Kaliumsulfarseniat 85.  
 Kaliumsulfarsenit 84.  
 Kaliumsulfat 56.  
   — dreiviertelgesättigtes 62.  
   — neutrales 56.  
   — normales 56.  
   — saures 51.  
   — viertelgesättigtes 63.  
   — zweidrittelgesättigtes 63.  
 Kaliumsulfhydrat 50.  
 Kaliumsulfid 54.  
   — saures 55.  
 Kaliumsulfocyanat 103.  
 Kaliumsulfokarbonat 98.  
 Kaliumsulfostannat 108.  
 Kaliumsuperoxyd 14.  
 Kaliumtetraphosphorpentazotat 83.  
 Kaliumtetrasulfid 52.  
 Kaliumtetrathionat 67.  
 Kaliumtetroxyd 14.  
 Kaliumthiosulfat 65.  
 Kaliumtribromid 31.  
 Kaliumtrijodid 40.  
 Kaliumtrimetaphosphat 82.  
 Kaliumtrisulfid 51.  
 Kaliumtrithionat 66.  
 Kaliumzinnbromid 108.  
 Kaliumzinnschlorid 108.  
 Kaliumzinnsfluorid 109.  
 Kaliumzinnsjodid 108.  
 Kaliwasserglas 105.  
 Kalomel 844.  
 Kalk 294.  
   — gebrannter 294.  
   — gelöschter 295.  
   — saurer, phosphorsaurer 320.  
 Kalkblau 657.  
 Kalkbrei 296.  
 Kalkerde 294.  
 Kalkhydrat 295.  
 Kalkmilch 296.  
 Kalkschwefelleber 311.  
 Kalkspath 292. 325.  
 Kalkwasser 295.  
 Kanonenmetall 740.  
 Kasseler Gelb 533.  
 Kernrösten 628.  
 Kienmayer's Amalgam 938.  
 Kieselfluorammonium 286.  
 Kieselfluorbaryum 393.  
 Kieselfluorblei 574.  
 Kieselfluorkalium 105.  
 Kieselfluorstrontium 347.  
 Kieselfluorzink 467.  
 Kieselgalmel 484.  
 Kieselzinkerz 454. 484.  
 Kieserit 409. 426.  
 Kjerulfen 437.  
 Klaprothit 681.  
 Klinoklas 625. 727.  
 Knallsilber, Berthollet's 801.  
 Knistersalz 127.  
 Kobellit 567.  
 Kobaltcyanthallium 618.  
 Kochsalz 122. 126.  
 Kohlenoxydkalium 89.  
 Kohlenstoffcalcium 325.  
 Kohlenstoffkalium 89.  
 Kohlenstoffkupfer 729.  
 Kohlenstoffmagnesium 443.  
 Kohlenstoffnatrium 188.  
 Kohlenstoffstrontium 346.  
 Kollophan 292.  
 Konversionssalpeter 73.  
 Konzentrationsstein 628.  
 Korallenerz 830.  
 Kottig 455.  
 Krokoit 507.  
 Krugit 2. 56. 292. 426. 433.  
 Kryolith 110.  
 Kryophyllit 209.  
 Kryptomorphit 110.  
 Krystallglas 574.  
 Kupfer 624.  
   — allotropes 639.  
   — krystallisirtes 635.  
   — pulverförmiges 639.  
 Kupferamalgam 940.  
 Kupferantimonblei 743.  
 Kupferantimonblanz 681.  
 Kupferantimonide 727.  
 Kupferantimonzinnblei 743.  
 Kupferantimonzinnzink 743.  
 Kupferarsenide 724.  
 Kupferblei 743.  
 Kupferblumen 641.

- Kupferbromat 674.  
 Kupferbromid 678.  
 Kupferbromiddoppelsalze 674.  
 Kupferbromür 672.  
 Kupferbromürbromwasserstoff 678.  
 Kupferchlorat 672.  
 Kupferchlorid 664.  
 Kupferchloriddoppelsalze 669.  
 Kupferchlorür 660.  
 Kupferchlorürchlorammonium 663.  
 Kupferchlorüreblorbaryum 663.  
 Kupferchlorürechlorkalium 663.  
 Kupferchlorürechlornatrium 663.  
 Kupferchlorürechlorschwefelwasserstoff 663.  
 Kupferchlorürkohlenoxyd 663.  
 Kupfercyanid 735.  
 Kupfercyanür 733.  
 Kupfercyanürcyanide 734.  
 Kupferfluorid 678.  
 Kupferfluorür 677.  
 Kupfergarschlacke 629.  
 Kupferglanz 625. 679.  
 Kupferglimmer 728.  
 Kupferhammerschlag 652.  
 Kupferhydrogel 658.  
 Kupferhydroxyd, kolloidales 657.  
 Kupferhydroxyde 656.  
 Kupferhydroxydul 650.  
 Kupferhydrür 646.  
 Kupferhyperjodid 676.  
 Kupferhyperoxydhydrat 659.  
 Kupferhypochlorit 671.  
 Kupferindig 682.  
 Kupferjodat 677.  
 Kupferjodid 676.  
 Kupferjodür 674.  
 Kupferjodürjodammonium 676.  
 Kupferjodürjodkalium 675.  
 Kupferkies 625.  
 Kupferkönig 629.  
 Kupferlasur 625. 731.  
 Kupferlegirungen 739.  
 Kupfermanganerz 625.  
 Kupfernitrid 705.  
 Kupferorthohydrat 656.  
 Kupferoxybromid 674.  
 Kupferoxychloride 667.  
 Kupferoxyd 651.  
 Kupferoxydammoniak 706.  
 Kupferoxydantimonoxyd 728.  
 Kupferoxydhydrat 656.  
 Kupferoxydkali 738.  
 Kupferoxydnatron 739.  
 Kupferoxydsalze 654.  
 Kupferoxydul 648.  
 Kupferoxydulammoniak 706.  
 Kupferoxydulantimonoxyd 728.  
 Kupferoxydulhydrat 650.  
 Kupferoxydulkali 738.  
 Kupferoxyduloxyde 651.  
 Kupferoxydulsalze 650.  
 Kupferoxydfluorid 678.  
 Kupferoxydsulfide 684.  
 Kupferoxydsulfür 680.  
 Kupferperchlorat 672.  
 Kupferperjodat 677.  
 Kupferperoxyd 659.  
 Kupferphosphide 717.  
 Kupferpolysulfid 687.  
 Kupferquadrantchloridkupferchlorid 660.  
 Kupferquadrantoxyd 647.  
 Kupferrauch 471.  
 Kupferrhodanid 736.  
 Kupferrhodanür 735.  
 Kupferrhodanürrhodanid 736.  
 Kupferrohschlacke 628.  
 Kupferrohstein 628.  
 Kupferrost 644. 730.  
 Kupfersalze 650. 654.  
 Kupfersäure 658.  
 Kupfersiliciumfluoride 737.  
 Kupferstein 628.  
 Kupfersubchlorid 660.  
 Kupfersuboxyd 647.  
 Kupfersulfat 694.  
 Kupfersulfate, basische 700.  
 Kupfersulfid 682.  
 — kolloidales 683.  
 Kupfersulfocyanid 736.  
 Kupfersulfocyanür 735.  
 Kupfersulfocyanürcyanid 736.  
 Kupfersulfostannat 625.  
 Kupfersulfür 679.  
 Kupfersuperoxyd 659.  
 Kupfer und Schwefelkohlenstoff 732.  
 Kupfervitriol 625. 696.  
 Kupfervitriollaugen 632.  
 Kupferwasserstoff 646.  
 Kupferwismuthglanz 681.  
 Kupferwismuthzinnzink 743.  
 Kupferzink 741.  
 Kupferzinkblei 743.  
 Kupferzinn 739.  
 Kupferzinnantimon 741.  
 Kupferzinnblei 743.  
 Kupferzinnwismuth 741.  
 Kupferzinnzink 742.  
 Kupferzinnzinkblei 743.  
 Kuprisalze 654.  
 Kuprosalze 650.  
 Kyaniairen 856.  
 Lagermetall 743.  
 Lana philosophica 459.  
 Lanarkit 568.  
 Lapis causticus 9.  
 — infernalis 810.  
 — solaris 370.  
 — specularis 313.  
 Laugensalz 1.  
 Leadhillit 568.  
 Lebererz 830.  
 Leblancprocess 93. 189.  
 Lepidolith 209. 229.  
 Lerbachit 830.  
 Letternmetall 580. 583. 743.  
 Leucit 229.  
 Leukophan 397.



- Libethenit 625. 720.  
 Linarit 705.  
 Liquor fumans Boylii 265.  
 Lirokonit 625.  
 Lithion 214.  
 Lithionglimmer 209. 229.  
 Lithium 209.  
 Lithiumamalgam 935.  
 Lithiumamid 222.  
 Lithiumamidophosphat 225.  
 Lithiumammoniumphosphat 276.  
 Lithiumammoniumsulfat 268.  
 Lithiumantimoniat 225.  
 Lithiumarseniat, neutrales 225.  
 — saures 225.  
 Lithiumbromat 217.  
 Lithiumbromid 217.  
 Lithiumchlorat 216.  
 Lithiumchlorid 215.  
 Lithiumdimesohyperjodat 218.  
 Lithiumdithionat 221.  
 Lithiumfluorid 219.  
 Lithiumhydrosulfid 219.  
 Lithiumhydroxyd 214.  
 Lithiumhypochlorit 216.  
 Lithiumhypophosphat 223.  
 Lithiumhypophosphit 223.  
 Lithiumjodat 218.  
 Lithiumjodid 217.  
 Lithiumkarbonat 226.  
 Lithiumlegirungen 228.  
 Lithiummetahyperjodat 218.  
 Lithiummetantimoniat 226.  
 Lithiummetaphosphate 225.  
 Lithiumnitrat 222.  
 Lithiumnitrid 222.  
 Lithiumnitrit 222.  
 Lithiumorthohyperjodat 218.  
 Lithiumorthophosphate 223.  
 Lithiumoxyd 214.  
 Lithiumoxydhydrat 214.  
 Lithiumperchlorat 216.  
 Lithiumperjodate 218.  
 Lithiumphosphat, neutrales 223.  
 — saures 224.  
 Lithiumphosphite 223.  
 Lithiumpolysulfide 219.  
 Lithiumpyrophosphate 225.  
 Lithiumrhodanid 227.  
 Lithiumsalze 213.  
 Lithiumsilikat 227.  
 Lithiumsiliciumfluorid 227.  
 Lithiumstannibromid 228.  
 Lithiumstannifluorid 228.  
 Lithiumsulfarsenite 225.  
 Lithiumsulfat 220.  
 — saures, halbgesättigtes 221.  
 — übersaures 221.  
 Lithiumsulfid 219.  
 Lithiumsulfid 219.  
 Lithiumsulfokarbonat 227.  
 Lithiumsuperoxyd 215.  
 Lithiumthiosulfat 221.  
 Lithium und Wasserstoff 214.  
 Löweit 410. 426.  
 Luna cornea 775.  
 Lüneburgit 410.  
 Magisterium argenti 806.  
 Magnesia alba 448.  
 — carbonica 448.  
 — gebrannte 414.  
 Magnesiahydrat 415.  
 Magnesia hydrocarbonica 448.  
 — salis amari 448.  
 — usta 414.  
 Magnesit 409. 443.  
 Magnesitspath 443.  
 Magnesium 409.  
 Magnesiumamalgam 937.  
 Magnesiumammoniumarseniat 442.  
 Magnesiumammoniumchlorid 419.  
 Magnesiumammoniumdimetaphosphat 440.  
 Magnesiumammoniumkarbonat 446.  
 Magnesiumammoniumorthophosphat 439.  
 Magnesiumammoniumperjodat 423.  
 Magnesiumammoniumphosphit 437.  
 Magnesiumammoniumsulfat 432.  
 Magnesiumammoniumsulfid 426.  
 Magnesiumammoniumthiosulfat 425.  
 Magnesiumantimon 453.  
 Magnesiumarsenit 442.  
 Magnesiumarsenid 442.  
 Magnesiumarsenür 442.  
 Magnesiumbikarbonat 447.  
 Magnesiumbisulfat 433.  
 Magnesiumborfluorid 424.  
 Magnesiumbromat 421.  
 Magnesiumbromid 421.  
 Magnesiumcalciumarseniat 443.  
 Magnesiumcalciumchlorid 419.  
 Magnesiumcalciumkaliumsulfat 433.  
 Magnesiumcalciumkarbonat 446.  
 Magnesiumcalciumnitrat 435.  
 Magnesiumcalciumphosphatcalciumchlorofluorid 438.  
 Magnesiumcalciumsilikate 452.  
 Magnesiumcalciumsulfat 433.  
 Magnesiumchlorat 420.  
 Magnesiumchlorid 416.  
 Magnesiumchloridammoniak 419.  
 Magnesiumchloridjodechlorid 420.  
 Magnesiumchloridphosphoroxchlorid 420.  
 Magnesiumchloridzinnechlorür 418.  
 Magnesiumcyanid 450.  
 Magnesiumdihyperjodat 422.  
 Magnesiumdimesohyperjodat 422.  
 Magnesiumdimetaphosphat 440.  
 Magnesiumferrocyanür 450.  
 Magnesiumfluorid 423.  
 Magnesiumhexametaphosphat 441.  
 Magnesiumhydroxyd 415.  
 Magnesiumhydroxydcalciumkarbonat 446.  
 Magnesiumhypobromit 421.  
 Magnesiumhypochlorit 420.  
 Magnesiumhypojodit 422.

- Magnesiumhypophosphat 437.  
 Magnesiumhypophosphit 436.  
 Magnesiumjodat 422.  
 Magnesiumjodid 421.  
 Magnesiumkalium 453.  
 Magnesiumkaliumbromid 421.  
 Magnesiumkaliumchlorid 418.  
 Magnesiumkaliumferricyanid 450.  
 Magnesiumkaliumferrocyanid 450.  
 Magnesiumkaliumkarbonat 445.  
 Magnesiumkaliumnitrit 434.  
 Magnesiumkaliumorthophosphat 439.  
 Magnesiumkaliumoxyd 452.  
 Magnesiumkaliumperjodat 423.  
 Magnesiumkaliumsulfat 430.  
 Magnesiumkaliumthiosulfat 425.  
 Magnesiumkarbid 443.  
 Magnesiumkarbonat 443.  
 Magnesiumkarbonate, basische 448.  
 Magnesiumlegirungen 452.  
 Magnesiummetaantimoniat 443.  
 Magnesiummetaarseniat 443.  
 Magnesiummetahyperjodat 422.  
 Magnesiummonosulfid 424.  
 Magnesiummetaphosphatammoniak 440.  
 Magnesiummetaphosphate 440.  
 Magnesiumnatrium 453.  
 Magnesiumnatriumarseniat 442.  
 Magnesiumnatriumchlorid 418.  
 Magnesiumnatriumfluorid 424.  
 Magnesiumnatriumkarbonat 446.  
 Magnesiumnatriummetaphosphat 440.  
 Magnesiumnatriumorthophosphat 439.  
 Magnesiumnatriumpyrophosphat 441.  
 Magnesiumnatriumsulfat 432.  
 Magnesiumnatriumtrimetaphosphat 441.  
 Magnesiumnitrat 434.  
 Magnesiumnitrate, basische 435.  
 Magnesiumnitrid 434.  
 Magnesiumnitrit 434.  
 Magnesiumorthoarseniat 442.  
 Magnesiumorthophosphat 437.  
 Magnesiumoxyd 414.  
 Magnesiumoxychloride 419.  
 Magnesiumoxydnatriumchlorid 418.  
 Magnesiumoxysulfid 425.  
 Magnesiumoxysulfuret 425.  
 Magnesiumperchlorat 420.  
 Magnesiumpersulfat 433.  
 Magnesiumphosphate 437.  
 Magnesiumphosphatfluorcalcium 437.  
 Magnesiumphosphid 436.  
 Magnesiumphosphit 436.  
 Magnesiumpolysulfide 424.  
 Magnesiumpyrophosphat 441.  
 Magnesiumsalze 412.  
 Magnesiumsilicid 450.  
 Magnesiumsilikate 451.  
 Magnesiumstannat 452.  
 Magnesiumsuboxyd 413.  
 Magnesiumsulfat 426.  
 — saures 433.  
 Magnesiumsulfatkaliumchlorid 431.  
 Magnesiumsulfatkaliumnitrat 432.  
 Magnesiumsulfatnatriumchlorid 432.  
 Magnesiumsulfat und -karbonat 433.  
 Magnesiumsulfid 425.  
 Magnesiumsulfhydrat 424.  
 Magnesiumsulfokarbonat 433.  
 Magnesiumtetraphosphat 441.  
 Magnesiumthiosulfat 425.  
 Magnesiumtrimetaphosphate 440.  
 Magnesiumwasserstoff 413.  
 Magnesiumwismuth 453.  
 Magnesiumzinn 453.  
 Magnesiumzinchlorid 418.  
 Magnesiumzinfluorid 423.  
 Magnesiumzirkoniumfluorid 452.  
 Magnesiumzirkoniumoxyd 452.  
 Magnoferrit 410.  
 Malachit 625. 730.  
 Manna metallorum 845.  
 Mannheimer Gold 742.  
 Maresnetit 455.  
 Marienglas 313.  
 Marinemetall 940.  
 Marmor metallicum 373.  
 Martinit 292.  
 Mascaguin 267.  
 Massicot 520.  
 Matlockit 531.  
 Mauersalpeter 317.  
 Medaillenbronze 740.  
 Meerschaum 409. 451.  
 Melakonit 625. 651.  
 Melanglanz 744.  
 Melaphyr 229.  
 Melinophan 397.  
 Mendipit 532.  
 Meneghinit 567.  
 Mennige 578.  
 Mercuriammoniumverbindungen 896.  
 Mercuriantimoniat 923.  
 Mercuriarseniate 921.  
 Mercuriarsenit 920.  
 Mercuribromat 865.  
 Mercurichlorat 862.  
 Mercuridiammoniumjodid 904.  
 Mercuridiammoniumverbindungen 896.  
 Mercurihexametaphosphat 919.  
 Mercurihypobromit 865.  
 Mercurimidosulfonat 908.  
 Mercurijodat 876.  
 Mercurikarbonat 924.  
 Mercurinitrat 912.  
 — basisches 912.  
 Mercurinitratdoppelsalze 913.  
 Mercurinitrit 909.  
 Mercuriorthoarseniat 921.  
 Mercuriorthophosphat 918.  
 Mercuriperchlorat 862.  
 Mercuriperjodat 876.  
 Mercuriphosphate 918.  
 Mercuriphosphit 917.  
 Mercuripyrophosphat 919.  
 Mercurisalze 843.  
 Mercuristannat 933.  
 Mercurisulfat 892.



- Mercurisulfat, basisches 893.  
 Mercurisulfid 888.  
 Mercurithiosulfat 887.  
 Mercuritriamidopyrophosphat 919.  
 Mercuritrimetaphosphat 919.  
 Mercurius dulcis 844.  
 — praecipitatus ruber 841.  
 — — per se 841.  
 — solubilis Hahnemanni 915.  
 — sublimatus corrosivus 850.  
 Mercuroammoniumchlorid 901.  
 Mercuroammoniumverbindungen 896.  
 Mercuroantimoniat 923.  
 Mercuroarseniat 920.  
 Mercuroarsenit 920.  
 Mercurobromat 865.  
 Mercurochlorat 862.  
 Mercurocyanat 930.  
 Mercurodithionat 895.  
 Mercurohexametaphosphat 918.  
 Mercurojodat 876.  
 Mercurokarbonat 923.  
 Mercuromercurinitrat 913.  
 Mercuromercuriorthophosphat 919.  
 Mercurometaarseniat 921.  
 Mercuronitrat 909.  
 — basisches 910.  
 Mercuronitratdoppelsalze 910.  
 Mercuronitrit 909.  
 Mercuroorthoarseniat 920.  
 Mercuroperchlorat 862.  
 Mercuroperjodat 876.  
 Mercurophosphat 917.  
 Mercuropyrophosphat 918.  
 Mercurosulze 840.  
 Mercurostannat 933.  
 Mercurosulfat 891.  
 Mercurosulfid 888.  
 Mercurothiosulfat 887.  
 Meretrix metallorum 624.  
 Messing 741.  
 Messingschlagloth 742.  
 Metableiplumbat 577.  
 Metal d'Alger 741.  
 Metamonocalciumhyperjodat 308.  
 Mimetisit 566.  
 Minium 578.  
 Miargyrit 744. 796.  
 Molybdaena 520.  
 Monetit 292.  
 Monoammoniumperjodat 261.  
 Monoammoniumsubphosphat 275.  
 Monobaryumhypophosphat 384.  
 Monobaryummetaphosphat 387.  
 Monobaryumphosphat 385.  
 Monobaryumphosphit 383.  
 Monocadmiumperjodat 497.  
 Monocalciumhypophosphat 320.  
 Monocalciumphosphat 320.  
 Monocalciumphosphit 319.  
 Monocalciumpyrophosphat 323.  
 Monokaliumarseniat 84.  
 Monokaliumperjodat 45.  
 Monokaliumphosphat 80.  
 Monolithiumperjodat 218.  
 Monomagnesiumarseniat 442.  
 Monomagnesiumperjodat 422.  
 Monomagnesiumphosphate 438.  
 Mononatriumarseniat 185.  
 Mononatriumorthophosphat 179.  
 Mononatriumperjodat 143.  
 Mononatriumsubphosphat 175.  
 Monostrontiumperjodat 339.  
 Montrebasit 209.  
 Mooskupfer 638.  
 Muromontit 397.  
 Muskovit 209.  
 Mysorin 730.  
 Nadelierz 625. 682.  
 Natrium 110.  
 Natriumamalgam 934.  
 Natriumamid 166.  
 Natriumammoniumdimetaphosphat 277.  
 Natriumammoniumhexametaphosphat 277.  
 Natriumammoniumimidodisulfonat 273.  
 Natriumammoniumorthophosphat 275.  
 Natriumammoniumpyrophosphat 277.  
 Natriumammoniumsulfat 268.  
 Natriumantimoniat 187.  
 Natriumarseniat 184.  
 Natriumarsenit 184.  
 Natriumberyllat 408.  
 Natriumbikarbonat 200.  
 Natriumbromat 138.  
 Natriumbromid 135.  
 Natriumchlorat 133.  
 Natriumchlorid 122.  
 Natriumchlorit 133.  
 Natriumchloridzinnoxydulnatron 208.  
 Natriumchlorosulfat 162.  
 Natriumcyanid 202.  
 Natriumdekaphosphat 184.  
 Natriumdiammonit 187.  
 Natriumdimesohyperjodat 143.  
 Natriumdimetaphosphat 182.  
 Natriumdisulfid 149.  
 Natriumdisulfopersulfat 166.  
 Natriumdithionat 165.  
 Natriumfluorid 145.  
 — saures 146.  
 Natriumfluoridtrinatriumphosphat 176.  
 Natriumbexametaphosphat 183.  
 Natriumhydrat 116.  
 Natriumhydrogenid 115.  
 Natriumhydroxyd 116.  
 Natriumbypobromit 137.  
 Natriumhypochlorit 133.  
 Natriumhyponitrit 167.  
 Natriumhypophosphat 174.  
 Natriumhypophosphit 172.  
 Natriumhyposulfid 151. 162.  
 Natriumjodat 141.  
 Natriumjodatnatriumbromid 142.  
 Natriumjodatnatriumchlorid 142.  
 Natriumjodatnatriumjodid 143.

- Natriumjodid 138.  
 Natriumjodosulfat 162.  
 Natriumkalium 208.  
 Natriumkarbonat 188.  
 Natriumkohlenesquisulfid 202.  
 Natriumlegirungen 208.  
 Natriummehyperjodat 143.  
 Natriummetahyperjodat 143.  
 Natriummetaphosphate 182.  
 Natriummetasilikat 204.  
 Natriummetastannat 207.  
 Natriummonoantimonit 186.  
 Natriummonometaphosphat 182.  
 Natriummonosulfid 146.  
 Natriummonothiophosphat 180.  
 Natriumnitrat 168.  
 Natriumnitratnatriumsulfat 171.  
 Natriumnitrit 167.  
 Natriumorthohyperjodat 144.  
 Natriumorthophosphate 175.  
 Natriumoxyd 116.  
 Natriumpentasulfid 150.  
 Natriumperchlorat 135.  
 Natriumphosphat, anderthalbfachsaures 179.  
 Natriumphosphit, gesättigtes 173.  
 Natriumplumbat 576.  
 Natriumplumbit 576.  
 Natriumpyrosulfat 161.  
 Natriumpyrophosphat, neutrales 180.  
 — saures 181.  
 Natriumpyrophosphit 174.  
 Natriumpyrosulfid 153.  
 Natriumquadrantoxyd 115.  
 Natriumrhodanid 202.  
 Natriumsalze 914.  
 — der Schwefelstickstoffsäuren 172.  
 Natriumsesquiantimonit 187.  
 Natriumsesquikarbonat 199.  
 Natriumsiliciumfluorid 205.  
 Natriumsilikate 203.  
 Natriumstannat 206.  
 Natriumstannokarbonat 207.  
 Natriumstrontiumarseniat 345.  
 Natriumsubchlorid 122.  
 Natriumsuboxyd 115.  
 Natriumsulfantimoniat 187.  
 Natriumsulfantimonit 187.  
 Natriumsulfarseniat 186.  
 Natriumsulfarsenit 186.  
 Natriumsulfat 154.  
 — dreiviertelgesättigtes 160.  
 Natriumsulfatkarbonat 199.  
 Natriumsulfatnatriumfluorid 160.  
 Natriumsulfat, normales, neutrales 154.  
 — saures 161.  
 Natriumsulfid 151.  
 — saures 153.  
 Natriumsulfhydrat 148.  
 Natriumsulfocyanat 202.  
 Natriumsulfokarbonat 202.  
 Natriumsulfostannat 207.  
 Natriumsulfoxyarseniat 186.  
 Natriumsuperoxyd 121.  
 Natriumtetrasulfid 150.  
 Natriumtetrathionat 166.  
 Natriumtetraphosphat 184.  
 Natriumthiocyanat 202.  
 Natriumthiophosphate 180.  
 Natriumthiophosphite 174.  
 Natriumthiosulfat 162.  
 Natriumtriantimonit 187.  
 Natriumtribromid 137.  
 Natriumtrimetaphosphat 182.  
 Natriumtrisulfid 149.  
 Natriumtrithionat 165.  
 Natrium und Wismuth 188.  
 Natriumzinnbromid 208.  
 Natriumzinchlorid 207.  
 Natriumzinfluorid 208.  
 Natrocalcit 292.  
 Natrolith 110.  
 Natron 116.  
 Natronfeldspath 110.  
 Natronhydrat 116.  
 Natronsalpeter 110. 168.  
 Natronschwefelleber 151.  
 Natronwasserglas 203.  
 Nemalith 415.  
 Neotyp 348.  
 Nephelin 110.  
 Neuwiederblau 657.  
 Newton's Metall 584.  
 Niederschlagsarbeit 508.  
 Niello 795.  
 Nihilum album 459.  
 Nitrokupfer 714.  
 Nitromagnesit 410.  
 Nitroprussianzink 483.  
 Nitrum 71.  
 — fixum 91.  
 — flammans 271.  
 Nocerin 292.  
 Okenit 327.  
 Oligoklas 110.  
 Olivenit 625. 726.  
 Olivin 451.  
 Onofrit 830.  
 Oreide 742.  
 Ornithit 321.  
 Orthobleiplumbat 578.  
 Orthoklas 209. 229.  
 Osteolith 321.  
 Oxyammoniumchlorid 288.  
 Oxyammoniumnitrat 289.  
 Oxyammoniumphosphat 290.  
 Oxyammoniumsulfat 289.  
 Oxydimercuriammoniumchlorid 899.  
 Oxydimercuriammoniumfluorid 906.  
 Oxydimercuriammoniumjodat 905.  
 Oxydimercuriammoniumkarbonat 924.  
 Oxydimercuriammoniumnitrat 915.  
 Oxydimercuriammoniumsulfat 906.  
 Oxydimercuriammoniumsulfid 906.  
 Oxydimercuriammoniumverbindungen 896.  
 Oxykarboxylsäure 89.



Oxymercuriammoniumjodid 904.  
 Oxytrimercuriammoniumchlorid 903.  
 Oxytrimercuriammoniumverbindungen 896.

Pachnolith 292.  
 Pandemit 292.  
 Parisit 292.  
 Parkesiren 746.  
 Patina 644.  
 Pattinsoniren 509. 746.  
 Pentalithiumperjodat 218.  
 Pentanatriumdisubphosphat 175.  
 Pentanatriumperjodat 144.  
 Pentastrontiumperjodat 339.  
 Peridot 451.  
 Periklas 409. 414.  
 Permanentweies 377.  
 Perusalpeter 168.  
 Petalit 209. 229.  
 Petzit 744.  
 Pewter 741.  
 Pfannenstein 124.  
 Pharmakolith 292. 324.  
 Phenakit 397. 407.  
 Phosgenit 568.  
 Phosphorbaryum 382.  
 Phosphorberyllium 406.  
 Phosphorbronze 740.  
 Phosphorcadmium 501.  
 Phosphorcalcium 318.  
 Phosphorchalcit 625. 720.  
 Phosphorit 321.  
 Phosphorkalium 78.  
 Phosphorkupfer 717.  
 Phosphorlithium 223.  
 Phosphormagnesium 436.  
 Phosphornatrium 172.  
 Phosphoroxydkali 78.  
 Phosphorsalz 275.  
 Phosphorstrontium 344.  
 Phosphorthallium 612.  
 Phosphorwasserstoffzink 476.  
 Phosphorzink 476.  
 Pickeringit 426.  
 Pikromerit 2. 426. 430.  
 Pikropharmakolith 443.  
 Pikrophyllit 452.  
 Pikrosmin 452.  
 Pinchbeak 742.  
 Plagionit 567.  
 Platincyanthallium 618.  
 Plattnerit 526.  
 Pleuroklas 437.  
 Plombierit 327.  
 Plumbocalcit 568.  
 Plumbum corneum 528.  
 — nigrum 506.  
 — ustum 520.  
 Plutonium 348.  
 Pollux 241.  
 Polybasit 744. 797.  
 Polyhalit 2. 56. 292. 410. 426. 433.  
 Pottasche 92.

Präcipitat, weisser schmelzbarer 901.  
 — — unschmelzbarer 900.  
 Priceit 292.  
 Prosopit 292.  
 Proustite 795.  
 Pseudomalachit 720.  
 Psilomelan 209. 348.  
 Pyaurit 410.  
 Pyromorphit 507. 562.  
 Pyrophosphornitrilsaure Ammoniumsalze 278.  
 Pyrophosphortriaminsaure Ammoniumsalze 278.  
 Pyrargyrit 796.

Quecksilber 831.  
 Quecksilberammonium 897.  
 Quecksilberantimonid 922.  
 Quecksilberarsenchlorid 922.  
 Quecksilberarsenid 920.  
 Quecksilberbromid 863.  
 Quecksilberbromür 863.  
 Quecksilberchlorid 850.  
 Quecksilberchloriddoppelsalze 858.  
 Quecksilberchlorür 844.  
 Quecksilbercyanid 925.  
 Quecksilberfluorid 878.  
 Quecksilberfluorür 877.  
 Quecksilberhalogenammoniakverbindungen 896.  
 Quecksilberhornerz 830. 845.  
 Quecksilberhydroxydul 840.  
 Quecksilberhyperjodid 875.  
 Quecksilberjodid 869.  
 Quecksilberjodidammoniak 905.  
 Quecksilberjodiddoppelsalze 872.  
 Quecksilberjodür 866.  
 Quecksilbernitrid 895.  
 Quecksilberoxybromid 864.  
 Quecksilberoxychloride 856.  
 Quecksilberoxyd 841.  
 Quecksilberoxydammoniak, schwefelsaures 907.  
 Quecksilberoxydsalze 843.  
 Quecksilberoxydul 839.  
 Quecksilberoxydulsalze 840.  
 Quecksilberoxyfluorid 878.  
 Quecksilberoxyjodid 872.  
 Quecksilberoxysulfid 883.  
 Quecksilberphosphid 916.  
 Quecksilberphosphorjodid 919.  
 Quecksilberrhodanid 931.  
 Quecksilberrhodanür 930.  
 Quecksilbersalpeter 909.  
 Quecksilbersalze 840. 843.  
 Quecksilberschweflige Säure 889.  
 Quecksilbersiliciumfluorid 832.  
 Quecksilbersiliciumfluorür 832.  
 Quecksilbersiliciumoxyfluorid 832.  
 Quecksilbersulfid 879.  
 Quecksilbersulfidsulfate 894.  
 Quecksilbersulfobromid 883.  
 Quecksilbersulfochlorid 883.  
 Quecksilbersulfonitrid 884.

Quecksilbersulfid 884.  
 Quecksilber und Wismuth 923.  
 Quecksilberunterschweflige Säure 887.  
 Quecksilbervitriol 909.  
 Queen's Metall 584.

Rathit 455.  
 Resina cupri 660.  
 Rhodanammium 285.  
 Rhodanbaryum 393.  
 Rhodancadmium 504.  
 Rhodankalium 103.  
 Rhodankupfer 735.  
 Rhodannatrium 202.  
 Rhodanquecksilber 930.  
 Rhodansilber 825.  
 Rhodanstrontium 347.  
 Rhodanthallium 617.  
 Rhodanzink 483.  
 Rhodanzinkammoniak 483.  
 Roselith 292.  
 Rose'sches Metall 584.  
 Rosettenkupfer 629.  
 Rösslerit 410.  
 Rothgültigerz 744.  
 — lichtet 795.  
 Rothkupfererz 625. 648.  
 Rothzinkerz 455. 459.  
 Rubidium 229.  
 Rubidiumalaun 237.  
 Rubidiumborat 239.  
 Rubidiumborfluorid 239.  
 Rubidiumbromid 235.  
 Rubidiumchlorat 235.  
 Rubidiumchlorid 234.  
 Rubidiumchromalaun 238.  
 Rubidiumchromat 239.  
 Rubidiumcyanid 239.  
 Rubidiumdichromat 239.  
 Rubidiumdithionat 238.  
 Rubidiumeisenaun 238.  
 Rubidiumhydroxyd 233.  
 Rubidiumjodat 237.  
 Rubidiumjodid 236.  
 Rubidiumkarbonat 238.  
 — saures 239.  
 Rubidiumkobaltnitrit 239.  
 Rubidiummolybdat 240.  
 Rubidiumnitrat 238.  
 Rubidiumoctosulfat 238.  
 Rubidiumoxyd 233.  
 Rubidiumperchlorat 235.  
 Rubidiumsilicowolframat 240.  
 Rubidiumsulfat 237.  
 — saures 238.  
 Rubidiumsulfid 237.

Saidschützer Salz 428.  
 Sal alkali volatile 284.  
 — digestivum 16.  
 — febrifugum Sylvii 16.  
 Salmiak 252.  
 Sal microcosmicum 275.

Sal mirabile perlatum 176.  
 — — Glauberi 154. 156.  
 — nitri 71.  
 Salpeter 71.  
 Salpeterberge 72.  
 Salpetermehl 73.  
 Salpeterplantagen 72.  
 Salpeterwände 72.  
 Sal petrae 71.  
 Sartorit 566.  
 Scheelit 292.  
 Scheideglätte 745.  
 Schilfglaserz 744.  
 Schlippe'sches Salz 187.  
 Schnellloth 583.  
 Schönit 56. 426. 430.  
 Schrifterz 744.  
 Schwarzenbergit 542.  
 Schwarzkupfer 628.  
 Schwefelammium, einfach 262.  
 — fünffach 264.  
 — siebenfach 265.  
 — vierfach 264.  
 Schwefelarsenzink, dreifach 480.  
 — fünffach 480.  
 — zweifach 480.  
 Schwefelbaryum, dreifach 372.  
 — einfach 369.  
 — fünffach 373.  
 — vierfach 372.  
 Schwefelberyllium 403.  
 Schwefelblei 546.  
 Schwefelcadmium 497.  
 Schwefelcalcium, einfach 309.  
 — fünffach 311.  
 — vierfach 311.  
 Schwefelcyanammium 285.  
 Schwefelcyanbaryum 393.  
 Schwefelcyanadmium 504.  
 Schwefelcyanalkalium 103.  
 Schwefelcyankupfer 735.  
 Schwefelcyanatrium 202.  
 Schwefelcyanquecksilber 930.  
 Schwefelcyan Silber 825.  
 Schwefelcyanstrontium 347.  
 Schwefelcyanthallium 617.  
 Schwefelcyanzink 483.  
 Schwefelkalium, dreifach 51.  
 — einfach 48.  
 — fünffach 53.  
 — vierfach 52.  
 — zweifach 51.  
 Schwefelkupfer 679.  
 Schwefelleber 54.  
 — flüchtige 265.  
 Schwefellithium 219.  
 Schwefelmagnesium 424.  
 Schwefelnatrium, dreifach 149.  
 — einfach 146.  
 — fünffach 150.  
 — vierfach 150.  
 — zweifach 149.  
 Schwefelquecksilber 878.



- Schwefelrubidium 237.  
 Schwefelsilber 794.  
 Schwefelstickstoffsäure Natriumsalze 172.  
 Schwefelstrontium, einfach 339.  
 — vierfach 340.  
 Schwefelthallium 605.  
 Schwefelwasserstoffammoniak 263.  
 Schwefelwasserstoffbaryum 371.  
 Schwefelwasserstoffcalcium 310.  
 Schwefelwasserstoffmagnesium 424.  
 Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium 50.  
 Schwefelwasserstoffstrontium 340.  
 Schwefelzink 467.  
 Schwefelzinkschwefelkohlenstoff 469.  
 Schwerbleierz 526.  
 Schwerspath 348. 373.  
 Sedlitzer Salz 428.  
 Selenit 313.  
 Selenkupfer 625.  
 Selen Silber 744.  
 Sellait 423.  
 Serpentin 409. 451.  
 Sesquinatriumarseniat 185.  
 Silber 744.  
 — allotropes 759.  
 Silberamalgam 941.  
 Silberamidopyrophosphat 816.  
 Silberammonium 801.  
 Silberammoniumnitrit 805.  
 Silberantimonid 819.  
 Silberarseniate 818.  
 Silberarsenid 816.  
 Silberarsenit 817.  
 Silberbaryum 827.  
 Silberblei 827.  
 Silberblick 745.  
 Silberbromat 784.  
 Silberbromid 781.  
 Silbercadmium 827.  
 Silberchlorat 780.  
 Silberchlorid 775.  
 Silberchlorit 780.  
 Silberchlorür 772.  
 Silbercyanat 824.  
 Silbercyanid 822.  
 Silbercyanurat 824.  
 Silberdiamidopyrophosphat 816.  
 Silberdiammonium 801.  
 Silberdimetaphosphat 815.  
 Silberdipyrophosphat 815.  
 Silberdithionat 801.  
 Silberextraktion 748.  
 Silberfluorid 791.  
 Silberglanz 744. 794.  
 Silberglätte 509. 520.  
 Silberhemisulfat 799.  
 Silberhexametaphosphat 815.  
 Silberhydrosol 761.  
 Silberhydroxyd 770.  
 Silberhydroxydul 766.  
 Silberhyperoxyd 771.  
 Silberhypobromit 784.  
 Silberhypochlorit 780.  
 Silberhypophosphat 813.  
 Silberimidosulfonat 804.  
 Silberjodat 789.  
 Silberjodid 785.  
 Silberjodür 785.  
 Silberkalium 827.  
 Silberkarbonat 821.  
 Silberkarburete 820.  
 Silberkupfer 828.  
 Silberkupferarsen 829.  
 Silberkupfercadmium 829.  
 Silberkupferglanz 830.  
 Silberkupferzink 829.  
 Silberlegierungen 826.  
 Silbermetantimoniat 820.  
 Silbermetaphosphate 815.  
 Silbernitrat 806.  
 Silbernitrit 804.  
 Silberorganosol 761.  
 Silberorthophosphat 813.  
 Silberoxyd 766.  
 — untersalpetrigsaures 804.  
 Silberoxydammoniak 801.  
 Silberoxyde, intermediäre 771.  
 Silberoxydsalze 768.  
 Silberoxydul 764.  
 Silberperbromat 785.  
 Silberperchlorat 781.  
 Silberperjodate 789.  
 Silberphosphate 813.  
 Silberphosphid 813.  
 Silberphyllinglanz 744.  
 Silberpurpur 826.  
 Silberpyrophosphat 814.  
 Silberpyrophosphornitrilat 816.  
 Silberrhodanid 825.  
 Silbersalze 768.  
 Silberschlagloth 829.  
 Silbersilikat 825.  
 Silbersubchlorid 772.  
 Silbersubfluorid 791.  
 Silbersuboxyd 764.  
 Silbersubsulfid 793.  
 Silbersulfat 799.  
 Silbersulfid 794.  
 Silbersulfit 798.  
 Silbersulfophosphat 815.  
 Silbertetraarseniat 819.  
 Silbertetraphosphat 815.  
 Silberthiosulfat 797.  
 Silbertriamidopyrophosphat 816.  
 Silbertrimetaphosphat 815.  
 Silber und Wismuth 820.  
 Silber und Zinn 826.  
 Silbervitriol 806.  
 Silberwismuthglanz 796.  
 Silberzink 827.  
 Siliciumblei 574.  
 Siliciumbronze 741.  
 Siliciumcalcium 327.  
 Siliciumfluorsilikat 106.  
 Siliciumkalium 104.  
 Siliciumkupfer 736.  
 Siliciummagnesium 450.  
 Siliciumoxyfluorkalium 106.

- Siliciumsilber 825.  
 Similor 742.  
 Sipylit 397.  
 Skapolith 209.  
 Smaragd 397.  
 Soda 188.  
 — calcinirte 191.  
 — krystallisirte 191.  
 Sodalith 110.  
 Sodarückstände 191.  
 Soggen 126.  
 Sonomaß 426.  
 Sorelscher Cement 419.  
 Speckstein 409. 451.  
 Spiegelmetall 740.  
 Spinell 409.  
 Spiritus sulfuratus Beguini 265.  
 Spodumen 209.  
 Spratzen des Silbers 757.  
 Spurstein 628.  
 Stahlbronze 740.  
 Statuenbronze 743.  
 Steatit 451.  
 Steinasche 92.  
 Steinsalz 110. 122.  
 Stephanit 796.  
 Stercorit 275.  
 Sternbergit 744.  
 Stickstoffcadmium 500.  
 Stickstoffkalium 69.  
 Stickstoffkupfer 705.  
 Stickstoffmagnesium 434.  
 Stilbit 329.  
 Stolz 507.  
 Stören der Kochsalzlaugen 126.  
 Strahlstein 409.  
 Stromeyerit 744. 796.  
 Strontian 230.  
 Strontianit 329. 346.  
 Strontiankali 347.  
 Strontianatron 347.  
 Strontium 229.  
 Strontiumamalgam 937.  
 Strontiumammoniumsulfat 342.  
 Strontiumarseniat 345.  
 Strontiumarsenit 345.  
 Strontiumbromat 338.  
 Strontiumbromid 337.  
 Strontiumchlorat 336.  
 Strontiumchlorid 333.  
 Strontiumchloridammoniak 336.  
 Strontiumchlorit 336.  
 Strontiumcyanid 347.  
 Strontiumdimesohyperjodat 339.  
 Strontiumdithionat 342.  
 Strontiumfluorid 339.  
 Strontiumhalbhyperjodat 339.  
 Strontiumhydrosulfat 342.  
 Strontiumhydroxyd 331.  
 Strontiumhypobromit 338.  
 Strontiumhyponitrit 343.  
 Strontiumhypophosphit 344.  
 Strontiumhyposulfat 340.  
 Strontiumjodat 338.  
 Strontiumjodid 338.  
 Strontiumkaliumorthophosphat 345.  
 Strontiumkaliumpyrophosphat 345.  
 Strontiumkaliumsulfat 342.  
 Strontiumkarbonat 346.  
 Strontiummesohyperjodat 339.  
 Strontiummetahyperjodat 339.  
 Strontiummetaphosphat 345.  
 Strontiummonosulfid 339.  
 Strontiummonoxyd 230.  
 Strontiumnatriumkarbonat 347.  
 Strontiumnatriumorthophosphat 345.  
 Strontiumnatriumpyrophosphat 345.  
 Strontiumnatriumtrimetaphosphat 345.  
 Strontiumnitrat 343.  
 Strontiumnitrit 343.  
 Strontiumorthohyperjodat 339.  
 Strontiumorthophosphate 344.  
 Strontiumoxyd 230.  
 Strontiumoxydhydrat 331.  
 Strontiumoxysulfid 340.  
 Strontiumpentasulfid 340.  
 Strontiumperchlorat 337.  
 Strontiumphosphoret 344.  
 Strontiumphosphit 344.  
 Strontiumplumbat 577.  
 Strontiumpyroarseniat 345.  
 Strontiumpyrophosphat 345.  
 Strontiumpyrosulfat 342.  
 Strontiumrhodanid 347.  
 Strontiumsälze 333.  
 Strontiumsilikat 347.  
 Strontiumsulfat 341.  
 — saures 342.  
 Strontiumsulfhydrat 340.  
 Strontiumsulfid 341.  
 Strontiumsulfarsenit 345.  
 Strontiumsuperoxydhydrat 333.  
 Strontiumtetrasulfid 340.  
 Strontiumtetrathionat 343.  
 Strontiumthiosulfat 340.  
 Strontiumwasserstoff 230.  
 Struvit 410. 439.  
 Stupp 831.  
 Sublimat 850.  
 Sudsalz 126.  
 Sulfat 190.  
 Sulfocyanammonium 285.  
 Sulfocyanbaryum 393.  
 Sulfocyancadmium 504.  
 Sulfocyankalium 103.  
 Sulfocyankupfer 735.  
 Sulfocyanatrium 202.  
 Sulfocyanquecksilber 930.  
 Sulfocyan Silber 825.  
 Sulfocyanstrontium 347.  
 Sulfocyanthallium 617.  
 Sulfocyanzink 483.  
 Superphosphate 321.  
 Süßerde 399.  
 Sussexit 410.  
 Sylvin 2. 16.  
 Syngenit 292. 317.  
 Szaibelyit 410.



- Tachhydrit 297. 410. 416. 419.  
 Tafelspath 327.  
 Tagilit 721.  
 Talk 409. 451.  
 Talkerde 409. 414.  
 Talkspath 443.  
 Talmigold 742.  
 Tarnowitzit 292.  
 Tartarus vitriolatus 56.  
 Tenorit 625. 651.  
 Terra ponderosa 348.  
 Terrae absorbentes 348.  
 Tetracadmiumperjodat 497.  
 Tetrakaliumperjodat 45.  
 Tetrakaliumsubphosphat 79.  
 Tetralithiumperjodat 218.  
 Tetramagnesiumperjodat 422.  
 Tetrammoniumperjodat 261.  
 Tetrammoniumsubphosphat 274.  
 Tetranatriumperjodat 143.  
 Tetranatriumsubphosphat 174.  
 Thallarseniat 615.  
 Thallijodat 604.  
 Thallinitrat 611.  
 Thallorthophosphat, basisches 613.  
 — neutrales 613.  
 Thalliperjodat 605.  
 Thallisalze 595.  
 Thallisulfat 610.  
 — saures 610.  
 Thallium 587.  
 Thalliumalaun 609.  
 Thallium-Aluminium 623.  
 Thallium-Blei 622.  
 Thalliumbromid 601.  
 Thalliumbromür 601.  
 Thallium-Cadmium 622.  
 Thalliumchlorid 599.  
 Thalliumchloridammoniak 599.  
 Thalliumchlorür 597.  
 Thalliumcyanür 616.  
 Thalliumcyanürcyanid 617.  
 Thalliumfluorür 605.  
 Thalliumglas 618.  
 Thalliumhydroxyd 596.  
 Thalliumhydroxydul 594.  
 Thalliumhyperoxyd 594.  
 Thalliumjodid 603.  
 Thalliumjodür 602.  
 Thallium-Kalium 622.  
 Thallium-Kupfer 622.  
 Thalliumlegirungen 622.  
 Thallium-Magnesium 622.  
 Thalliummolybdänoxyfluorid 620.  
 Thallium-Natrium 622.  
 Thalliumorthohydrat 597.  
 Thalliumoxyd 594.  
 Thalliumoxydhydrat 596.  
 Thalliumoxydul 593.  
 Thalliumoxydulhydrat 594.  
 Thalliumoxyduloxyd 597.  
 Thallium-Quecksilber 623.  
 Thalliumrhodanür 617.  
 Thalliumsalze 593. 595.  
 Thalliumsesquibromid 602.  
 Thalliumsesquichlorid 600.  
 Thalliumsesquioxid 594.  
 Thallium-Silber 623.  
 Thalliumsilikat 618.  
 Thalliumsulfid 606.  
 Thalliumsulfür 605.  
 Thallium und Phosphor 612.  
 Thallium und Wasserstoff 592.  
 Thallium-Wismuth-Blei 622.  
 Thallium-Wismuth-Cadmium 622.  
 Thallium-Wismuth-Zinn 622.  
 Thallium-Zink 622.  
 Thallium-Zinn 622.  
 Thallobromat 602.  
 Thallochlorat 600.  
 Thallochromat 619.  
 Thallocyanat 617.  
 Thallodekavanadinat 621.  
 Thallodichromat 619.  
 Thallodihydroorthophosphat 613.  
 Thallodithionat 611.  
 Thallohydrosulfat 608.  
 Thallohypophosphat, neutrales 612.  
 — saures 612.  
 Thallojodat 604.  
 Thallokarbonat, basisches 616.  
 — neutrales 616.  
 — saures 616.  
 Thallometaphosphat 614.  
 Thallometavanadinat 621.  
 Thallomolybdänat 619.  
 Thallonitrat 611.  
 Thallooctovanadinat 621.  
 Thalloorthoarseniat, neutrales 614.  
 — saures 614.  
 Thalloorthophosphat, neutrales 612.  
 Thalloorthothiophosphat 614.  
 Thalloorthovanadinat 621.  
 Thalloperchlorat 601.  
 Thalloperjodat 604.  
 Thallopyrophosphat, neutrales 613.  
 — saures 614.  
 Thallopyrovanadinat 621.  
 Thallosalze 593.  
 Thalosulfarsenit 615.  
 Thalosulfat 608.  
 Thalosulfid 607.  
 Thallotetrakaidekavanadinat 621.  
 Thallotriosulfat 607.  
 Thallotrichromat 619.  
 Thallowolframmat 620.  
 — saures 620.  
 Thenardit 154.  
 Thiophosphorsaure Kaliumsalze 82.  
 Thomsonolith 292.  
 Tiomannit 830.  
 Tinkal 110.  
 Tirolit 726.  
 Todter Kopf 740.  
 Tombak 741.  
 Treibarbeit 509. 745.  
 Tremolith 409.  
 Triammoniumimidosulfonat 273.

Tribaryummetaphosphat 388.  
 Tribaryumphosphat 386.  
 Tricadmiumperjodat 497.  
 Tricalciumphosphat 321.  
 Trichalcit 726.  
 Trihydrokarboxylsäure 89.  
 Trikaliumarseniat 84.  
 Trikaliumdisubphosphat 80.  
 Trikaliumperjodat 45.  
 Trikaliumphosphat 80.  
 Trikaliumsubphosphat 79.  
 Trinatriumarseniat 184.  
 Trinatriumimidosulfonat 172.  
 Trinatriumorthophosphat 175.  
 Trinatriumperjodat 143.  
 Trinatriumsubphosphat 175.  
 Tristrontiumperjodat 339.  
 Tristrontiumphosphat 344.  
 Triphyllin 209. 229.  
 Tropa 110. 188. 199.  
 Troostit 484.  
 Turmalin 209.  
 Turpeth 893.  
 Tutania 741.  
  
 Ulexit 292.  
 Uranothallit 292.  
 Urao 110. 188. 199.  
  
 Yauquelinit 625.  
 Vitriol, cyprischer 696.  
 — blauer 696.  
 — weisser 471.  
 Vitriolbleierz 550.  
 Volborthit 625.  
 Voltzin 455.  
  
 Wagnerit 410. 437. 442.  
 Wasserglas 105. 203.  
 Wasserstoffberyllium 399.  
 Wasserstoffkalium 7.  
 Wasserstoffkupfer 646.  
 Wasserstofflithium 214.  
 Wasserstoffmagnesium 413.  
 Wasserstoffnatrium 115.  
 Wasserstoffquecksilber 838.  
 Wasserstoffstrontium 330.  
 Wasserstoffthallium 592.  
 Wasserstoffzink 459.  
 Weissbleierz 567.  
 Weissmessing 742.  
 Werkblei 508.  
 Wetterstädt's Marinemetall 940.  
 Whitneyit 724.  
 Widemit 484.  
 Wismuthkupfer 729.  
 Wismuthloth 584.  
 Wismuthquecksilber 923.  
 Wismuthsilber 744.  
 Wismuththallium 615.  
 Witherit 348. 390.  
 Wittichenit 681.  
 Wollastonit 327.  
 Wood'sches Metall 586.

Wulfenit 507.  
 Würfelsalpeter 168.  
 Wurtzit 467.

Xanthokon 744. 795.  
 Xanthokonit 795.

Yellow Metal 742.

Zinckenit 567.  
 Zink 454.  
 Zinkamalgam 938.  
 Zinkammonium 435.  
 Zinkammoniumbromid 464.  
 Zinkammoniumchlorid 462.  
 Zinkammoniumjodid 465.  
 Zinkammoniumkarbonat 482.  
 Zinkammoniumorthophosphat 478.  
 Zinkammoniumsulfat 473.  
 Zinkantimon 480.  
 Zinkantimoniat 481.  
 Zinkarseniat 479.  
 Zinkarsenid 479.  
 Zinkarsenit 479.  
 Zinkarsensulfid 480.  
 Zinkbaryumcyanid 483.  
 Zinkbaryumjodid 466.  
 Zinkbaryumhydroxyd 485.  
 Zinkbijodid 466.  
 Zinkbikarbonat 483.  
 Zinkblende 454. 467.  
 Zinkblumen 459.  
 Zinkblüthe 454.  
 Zinkborosulfid 466.  
 Zinkbromat 465.  
 Zinkbromatammoniak 465.  
 Zinkbromid 464.  
 Zinkbutter 461.  
 Zinkcalciumhydroxyd 485.  
 Zinkchlorat 464.  
 Zinkchlorid 461.  
 Zinkchloridammoniak 462.  
 Zinkcyanid 483.  
 Zinkdiarseniat 480.  
 Zinkdimetaphosphat 478.  
 Zinkdithionat 469.  
 Zinkdithionatammoniak 469.  
 Zinkfahlerz 455.  
 Zinkferriocyanid 483.  
 Zinkferrocyanid 483.  
 Zinkferrocyanidammoniak 483.  
 Zinkfluorid 466.  
 Zinkfluorwasserstoff 466.  
 Zinkglas 484.  
 Zinkhydrophosphid 476.  
 Zinkhydroxyd 460.  
 Zinkhypochlorit 463.  
 Zinkhypophosphit 477.  
 Zinkhyposulfit 469.  
 Zinkit 455. 459.  
 Zinkjodat 466.  
 Zinkjodatammoniak 466.  
 Zinkjodid 465.



- Zinkjodidammoniak 465.  
 Zinkkaliumarseniat 480.  
 Zinkkaliumchlorid 462.  
 Zinkkaliumcyanid 483.  
 Zinkkaliumfluorid 467.  
 Zinkkaliumjodid 465.  
 Zinkkaliumkarbonat 482.  
 Zinkkaliumnitrit 475.  
 Zinkkaliumperjodat 466.  
 Zinkkaliumsulfat 473.  
 Zinkkarbonat 481.  
 Zinkkarbonatammoniak 482.  
 Zinkkohlentstoff 481.  
 Zinklegirungen 486.  
 Zinkmagnesiumammoniumsulfat 474.  
 Zinkmagnesiumkaliumammoniumsulfat 474.  
 Zinkmagnesiumsulfat 474.  
 Zinkmetaphosphat 478.  
 Zinkmetaphosphatammoniak 479.  
 Zinknatriumarseniat 480.  
 Zinknatriumchlorid 462.  
 Zinknatriumcyanid 483.  
 Zinknatriumjodid 465.  
 Zinknatriumkarbonat 482.  
 Zinknatriumphosphat 478.  
 Zinknatriumsulfat 473.  
 Zinknatriumtrimetaphosphat 479.  
 Zinknitrat 475.  
 Zinknitrate, basische 475.  
 Zinknitrid 474.  
 Zinknitrit 475.  
 — basisches 475.  
 Zinknitroprussid 483.  
 Zinknitrosylchlorid 464.  
 Zinkorthophosphat 477.  
 Zinkosit 470.  
 Zinkoxybromide 464.  
 Zinkoxyd 459.  
 Zinkoxydammoniak 485.  
 Zinkoxydhydrat 460.  
 Zinkoxydkali 484.  
 Zinkoxydnatron 484.  
 Zinkoxychloride 463.  
 Zinkoxyjodid 466.  
 Zinkoxyphosphür 477.  
 Zinkoxysulfide 469.  
 Zinkpentasulfid 469.  
 Zinkpentathionat 470.  
 Zinkperchlorat 464.  
 Zinkperjodat 466.  
 Zinkperoxyd 461.  
 Zinkphosphid 476.  
 Zinkphosphit 477.  
 Zinkpyrophosphat 478.  
 Zinkpyrophosphatammoniak 478.  
 Zinksalze 458.  
 Zinksilicofluorid 467.  
 Zinksilikat 484.  
 Zinksilicoarsenid 480.  
 Zinkspath 454. 481.  
 Zinkstannat 484.  
 Zinkstrontiumhydroxyd 485.  
 Zinksuboxyd 459.  
 Zinksulfantimoniat 481.  
 Zinksulfarseniat 480.  
 Zinksulfarsenit 480.  
 Zinksulfat 473.  
 — saures 474.  
 Zinksulfatammoniak 473.  
 Zinksulfate, basische 474.  
 Zinksulphydrat 469.  
 Zinksulfid 467.  
 Zinksulfidphosphorsulfid 469.  
 Zinksulfit 470.  
 Zinksulfitammoniak 470.  
 Zinksulfite, basische 473.  
 Zinksulfocyanid 483.  
 Zinksulfocyanidammoniak 483.  
 Zinksulfokarbonat 469.  
 Zinksulfophosphat 479.  
 Zinktetrathionat 470.  
 Zinkthiosulfat 469.  
 Zinkthiophosphat 479.  
 Zinkthiosulfatammoniak 469.  
 Zinktitanfluorid 467.  
 Zinktrithionat 470.  
 Zink und Calcium 486.  
 Zink und Kalium 486.  
 Zink und Natrium 486.  
 Zink und Magnesium 486.  
 Zink und Zinn 486.  
 Zinkvitriol 455. 471.  
 Zinkwasserstoff 459.  
 Zinkwismuthjodid 481.  
 Zinkwismuthjodürbromid 481.  
 Zinkzinneamalgam 938.  
 Zinkzinfluorid 467.  
 Zinkzirkoniumfluorid 467.  
 Zinnamalgam 932.  
 Zinnkalium 106.  
 Zinnnatrium 206.  
 Zinnober 830. 878.  
 Zinnoxidkali 106.  
 Zinn, vier-, fünfpfündiges 583.  
 Zinn, zwei-, dreistempeliges 583.  
 Zirkonerdemagnesin 452.





**LANE MEDICAL LIBRARY**

To avoid fine, this book should be returned on  
or before the date last stamped below.

**JUL 14 1915**

**MAR 14 1932**





